

# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 87

### 1. Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern.

### II. Das Abklingleuchten von $H_\beta$ in verschiedenen Feldanordnungen; von E. Rupp.

(Aus dem Forschungsinstitut der A.E.G., Berlin.)

#### 1. Einleitung

Tritt ein in seinem Leuchten abklingender Kanalstrahl in ein elektrisches Feld ein, so ändert sich das Polarisationsverhältnis  $J_p/J_s$  (Strahlintensität  $J_p$  parallel zum Strahl zur Intensität senkrecht zum Strahl  $J_s$ ) gegenüber dem Polarisationszustand des abklingenden Leuchtens ohne Feld. Diese Wirkung eines schwachen elektrischen Feldes hat zuerst K. L. Hertel<sup>1)</sup> beschrieben bei Aufnahmen des Kanalstrahllichtes durch ein Wollastonprisma (Doppelbildmethode). Etwa gleichzeitig mit Hertel habe ich ebensolche Versuche<sup>2)</sup> durchgeführt mittels Doppelbildmethode, verbunden mit der Methode des Babinet'schen Kompensators. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden eigentümliche *Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des abklingenden Kanalstrahls* gefunden, die von periodischem Charakter zu sein schienen. Für diese periodische Schwankungen suchte ich eine *Erklärung aus dem Verhalten eines anharmonischen Oszillators*, der sich in einem elektrischen Feld bewegt, so daß die einzelnen Schwingungsphasen, die zeitlich aufeinander folgen, räumlich nebeneinander beobachtet werden können.

2. Die bisherigen Versuche von Hertel und mir geben nur qualitative Anhaltspunkte zum Vergleich der Ergebnisse mit dem theoretisch zu erwartenden Verhalten eines anharmoni-

1) K. L. Hertel, Proc. Nat. Ac. 12. S. 440. 1926.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 85. S. 515. 1928. Hier stets zitiert als Teil I.

nischen Oszillators. Um weitere Klärung zu erhalten, habe ich *Versuche mit verschiedenen Feldanordnungen* durchgeführt. Dabei ergab sich zunächst, daß die bisher von mir benutzte Feldanordnung (Teil I, Fig. 4, S. 518) gerade am Kanalende kein hinreichend homogenes Feld lieferte. Es wurden daher die Versuche mit einem auch am Kanalende homogenen Feld nochmals durchgeführt. Ebenso wurden Versuche im elektrischen Längsfeld (Feldlinien parallel zum Kanalstrahl) ausgeführt. Schließlich wurde das theoretisch wichtige Verhalten bei Feldverlauf unter  $45^\circ$  zum Kanalstrahl eingehend geprüft.

Die *Ergebnisse* seien kurz zusammengefaßt: Im *homogenen elektrischen Längs- und Quersfeld* (Feldlinien parallel bzw. senkrecht zum Kanalstrahl) ist eine *Einwirkung* eines schwachen elektrischen Feldes auf die Polarisierung des abklingenden Strahls *nicht nachweisbar*. Bei *Feldverlauf unter  $45^\circ$  zum Kanalstrahl* treten *periodische Änderungen des Polarisationsverhältnisses* auf, wie sie qualitativ aus der Theorie des anharmonischen Oszillators zu erwarten sind.

Bei *inhomogenen Feldern* treten ebenfalls solche *Schwankungen* auf, die sich aber theoretisch schwer übersehen lassen. Meine früher mitgeteilten Versuche beziehen sich auf diesen Fall.

### 3. Versuchsanordnung

Die elektrische Methode zur Erzeugung des Kanalstrahls war dieselbe wie früher.<sup>1)</sup> Auch wurde die gleiche Versuchsröhre verwendet. Der Druck im Beobachtungsraum war 0,002 mm Hg. Geändert wurde die jeweils benutzte Anordnung des elektrischen Feldes und die optische Methode.

### 4. Doppelbildmethode, verbunden mit Babinetmethode

Die Doppelbildmethode ist in Teil I, S. 519 beschrieben. Jetzt wurde nur an Stelle des Kalkspatprismas ein Rochonsches Prisma verwendet.

Die Babinetmethode wurde umgestaltet, wie aus Fig. 1 zu ersehen.

$K$  = Kanalstrahl.

$F$  = Fenster.

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 84. S. 94. 1927.

$L_1$  = Linse  $f = 5$  cm, die den Kanalstrahl auf der Ebene des Spaltes  $S$  abbildet.

$S$  = Spalt, der senkrecht zum Kanalstrahl steht, und jeweils ein 0,3 mm breites Stück des Kanalstrahls hindurchtreten läßt.

$L_2$  = Linse  $f = 10$  cm in Brennweitenabstand von  $S$ .

$L_3$  = Linse  $f = 12$  cm in Brennweitenabstand von der photographischen Platte  $P$ .

$B$  = Babinet-Soleilscher Kompensator im parallelen Strahlengang zwischen  $L_2$  und  $L_3$ . Keilkante  $45^\circ$  zum Kanalstrahl. (Also für den Fall des Feldverlaufs  $45^\circ$  zum Kanalstrahl (§ 8) parallel zum elektrischen Feld.)

$N$  = Nicolsches Prisma. Lichtvektor parallel zum Kanalstrahl.

$f$  = GelbfILTER für die Linie  $H_\beta$ .

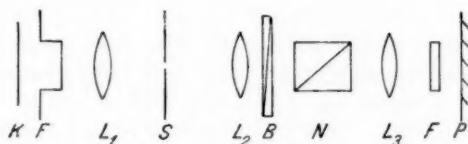


Fig. 1

5. Bei den verschiedenen Feldanordnungen wurden zuerst Aufnahmen nach der Doppelbildmethode ausgeführt und diese Aufnahmen ausgewertet. Die Photometrierung geschah mit einem thermoelektrischen Photometer. Waren die Unterschiede des Polarisationsverhältnisses mit und ohne elektrisches Feld innerhalb der Versuchsfehler, so wurden keine Aufnahmen nach der Babinetmethode gemacht. Zeigten sich jedoch Unterschiede, so wurde die Babinetmethode mit der Doppelbildmethode kombiniert in folgender Weise:

Die Aufnahmen nach der Doppelbildmethode wurden für sich ausgewertet und  $J_p/J_e$  als Funktion des Abklingweges  $l$  bestimmt. An verschiedenen Stellen  $l_1, l_2, l_3$  wurden nun Aufnahmen nach der Babinetmethode gemacht und die Streifenverschiebung  $l_1$  gegen  $l_2$ ,  $l_1$  gegen  $l_3$ ,  $l_2$  gegen  $l_3$  usw. in verschiedenen Kombinationen ausgemessen. Aus der Doppelbild-

methode ist  $(J_p/J_s)_1$  an der Stelle  $l_1$  bekannt, es kann nun nach der Babinetmethode  $(J_p/J_s)_2$  an der Stelle  $l_2$  bestimmt werden und dieser Wert kann mit der direkten Doppelbildaufnahme verglichen werden. Zwischen  $J_p/J_s$  nach der Doppelbildmethode und der Streifenverschiebung  $\beta$  besteht die Beziehung

$$\left(\frac{J_p}{J_s}\right)_1 = \left(\frac{J_p}{J_s}\right)_2 \cdot (1 + \operatorname{tg} \beta \pi).$$

$J_p/J_s$  = Polarisationsverhältnis an der Stelle  $l_1$  bzw.  $l_2$ .

$\beta$  = Streifenverschiebung der Babinetaufnahme an der Stelle  $l_2$  gegenüber der Stelle  $l_1$  in Einheiten der Streifenbreite.

Durch diese in der praktischen Ausführung etwas langwierige Kombination der Doppelbild- mit der Babinetmethode konnte ein ziemlich hoher Grad der Genauigkeit erreicht werden.

Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tab. 1 zu ersehen.

Die Babinetstreifen sind am schärfsten in geringen Abständen vom Kanalende und nehmen in ihrer Schärfe ab längs des Abklingweges (vgl. Teil I, Fig. 10 f). Für größere Abklingwege findet, wie auch in der früheren Untersuchung, nur die Doppelbildmethode Anwendung.

Zur besseren Ausmessung der unscharfen Babinetaufnahmen wurden von der Originalaufnahme Filmabzüge gemacht und diese Abzüge genau aufeinandergelegt kopiert. An den so gehärteten Kopien wurden die Messungen der Streifenverschiebung vorgenommen.

Bei Aufnahmen ohne elektrisches Feld war keine Streifenverschiebung festzustellen. Der „parallaktische Fehler“<sup>1)</sup> der früheren Anordnung (Teil I, Fig. 6) war vermieden, da jetzt der Spalt  $S$  und der Babinetsche Kompensator  $B$  auf demselben Mikrometerschlitten befestigt waren.

#### 6. Homogenes elektrisches Querfeld

Bei der zuerst von mir verwendeten Feldanordnung (Teil I, Fig. 4) war zwischen Kanalende und Feldelektroden ein kleiner Abstand von etwa 0,3 mm. Es entstand die Frage, ob nicht

1) E. Rupp, Phys. Ztschr., im Erscheinen.

die dadurch hervorgerufene Inhomogenität des Feldes gerade an der wichtigen Stelle am Kanalende von unerwünschtem Einfluß auf die gesuchte Wirkung sein könnte. Daher wurde folgende Feldanordnung getroffen (Fig. 2).<sup>1)</sup>

Die Feldlinien enden auf dem abgeschrägten Kanal. Der Plattenabstand wurde auf 1,2 cm erhöht. Der Kanal liegt an Erde, die Elektroden symmetrisch an der Spannungsquelle, deren Mitte geerdet ist.

Mit dieser Anordnung wurden Versuche nach der Doppelbildmethode durchgeführt bei einer Entladungsspannung  $V = 5000$  Volt und einem elektrischen Feld am Kondensator  $E = 0, 200, 500$  und  $1000$  Volt/cm.

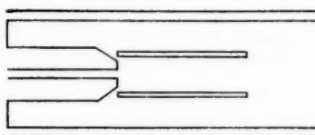


Fig. 2

In allen diesen Fällen war kein deutlicher Einfluß des elektrischen Querfeldes auf die Polarisation des abklingenden Leuchtens festzustellen. Die erhaltenen Werte sind zum Teil in Fig. 3 zusammengestellt ( $\circ$ ). Man kann innerhalb der Versuchsfehler durch die verschiedenen Meßpunkte ein und dieselbe Kurve hindurchlegen.

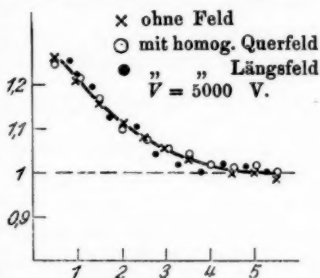


Fig. 3

Ein *homogenes* elektrisches Querfeld hat also keinen merklichen Einfluß auf den Polarisationszustand des abklingenden Leuchtens.

Ähnliche Versuchsergebnisse haben auch R. v. Hirsch und R. Döpel<sup>2)</sup> vor einiger Zeit kurz mitgeteilt.

#### 7. Homogenes elektrisches Längsfeld

Hierzu wurde folgende Feldanordnung gewählt (Fig. 4).

Die eine Elektrode sitzt unmittelbar am Kanalende auf. Die andere Elektrode befindet sich in 2 cm Abstand vom

1) Der Spalt am Kanalende ist in Figg. 2, 3 u. 4 nicht eingezeichnet.

2) R. v. Hirsch u. R. Döpel, Phys. Ztsch. 29. S. 358. 1928.

Kanalende und trägt in der Mitte ein Loch von 5 mm Durchmesser, das den Kanalstrahl frei hindurchtreten läßt, um Auslösung von Sekundäreffekten an der Platte zu vermeiden. Die Strahlgeschwindigkeit entsprach wieder der Entladungsspannung  $V = 5000$  Volt, die Feldstärke war  $E = 0, 200, 500$  Volt/cm. Es wurden nur Aufnahmen nach der Doppelbildmethode gemacht. Die Zahlenwerte sind in Fig. 3 aufgenommen (\*).

Es zeigte sich: das Polarisationsverhältnis  $J_p/J_s$  war mit und ohne elektrisches Längsfeld innerhalb der Versuchsfehler

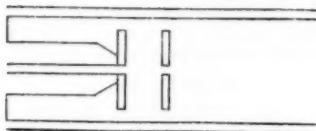


Fig. 4

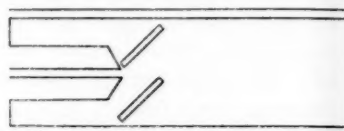


Fig. 5

ungeändert dasselbe. Ein schwaches Längsfeld hat also keinen merklichen Einfluß auf die Polarisation des abklingenden Leuchtens.

Über Beobachtungen im inhomogenen Längsfeld vgl. § 9.

#### 8. Feldverlauf $45^\circ$ zum Kanalstrahl

Dieser theoretisch wichtige Fall wurde durch die Anordnung verwirklicht, die Fig. 5 zeigt.

Der Plattenabstand betrug 1,5 cm; die Platten lagen an einer Batterie, deren Mitte mit dem geerdeten Kanal verbunden war. Es wurde darauf geachtet, daß das rechte Ende der unteren Platte etwa 2 mm unterhalb des Kanalstrahls blieb, um Sekundäreffekte zu vermeiden. Kleine Feldinhomogenitäten am Kanalende lassen sich bei dieser Anordnung kaum ausschalten.

Die Versuchsergebnisse mit dieser Feldanordnung sind in der Tab. 1 und den Figg. 6—9 zusammengestellt. Hierbei bedeutet:

$V$  = Entladungsspannung in Volt.

$E$  = Feldstärke am Kondensator, Volt/cm.

$l$  = Abklingweg in Millimeter.

$J_p/J_s$  = Strahlintensität parallel zur Intensität senkrecht

zum Kanalstrahl. Mittelwerte aus Doppelbild- und Babinetmethode.

$\beta$  = Verschiebung der Babinetstreifen in Einheiten einer Streifenbreite. — bedeutet, es konnte keine Babinetaufnahme gemacht werden. 0 bedeutet die Streifenaufnahme, auf die die anderen Streifenaufnahmen bezogen wurden.

Die in den Kurven (Figg. 6—9) eingetragenen Meßpunkte zwischen den in der Tab. 1 nicht angegebenen Abklingwegen  $l$  sind nach der Doppelbildmethode gewonnen. Die Babinetmethode diente im wesentlichen nur zur Kontrolle der Doppelbildmethode. Die Werte  $J_p/J_s$  sind Mittelwerte aus 3 bis 5 Doppelbildaufnahmen und meist 2 Babinetaufnahmen.

Tabelle 1

$l$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6
$V = 2600 \quad E = 75$												
$J_p/J_s$	1,19	1,14	1,10	1,08	1,05	1,04	1,02	1,02	1,02	1,01	1,00	1,01
$V = 2600 \quad E = 150$												
$J_p/J_s$	1,14	1,08	1,11	1,10	1,05	1,05	1,06	1,01	1,01	1,01	—	—
$\beta$	0	0,06	0,03	0,04	0,09	0,09	0,08	0,12	—	—	—	—
$V = 5000 \quad E = 150$												
$J_p/J_s$	1,08	0,98	0,93	0,96	0,98	0,98	0,93	0,97	0,99	0,99	—	—
$\beta$	-0,10	0	0,05	—	0	0	0,05	—	—	—	—	—
$V = 10000 \quad E = 150$												
$J_p/J_s$	1,08	1,04	0,99	0,96	0,98	1,0	0,98	0,96	0,94	0,95	—	—
$\beta$	0	0,04	0,09	0,12	0,10	—	0,10	0,12	0,15	—	—	—
$V = 26000 \quad E = 300$												
$J_p/J_s$	0,96	0,94	0,95	0,94	0,96	0,96	0,98	0,98	0,98	0,99	1,0	—
$\beta$	—	0,02	0	0,02	—	—	—	0	—	—	—	—
$V = 5000 \quad E = 300$												
$J_p/J_s$	0,96	0,93	0,90	0,91	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,96	0,99	—
$\beta$	-0,06	-0,03	0	0	-0,04	-0,04	—	—	—	—	—	—
$V = 10000 \quad E = 300$												
$J_p/J_s$	1,01	0,97	0,94	0,95	0,94	0,95	0,95	0,96	0,98	0,99	0,99	—
$V = 2600 \quad E = 600$												
$J_p/J_s$	0,86	0,90	0,91	0,94	0,95	0,96	0,98	0,98	1,02	1,01	—	—
$\beta$	0	0,04	0,05	0,09	0,10	—	—	—	—	—	—	—

Aus der Tab. 1 und Figg. 6—9 ist zu ersehen: Das Polarisationsverhältnis in schwachen elektrischen Feldern bei

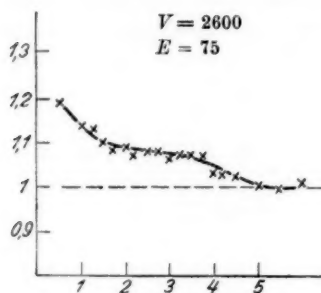


Fig. 6

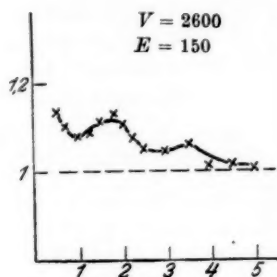


Fig. 7a

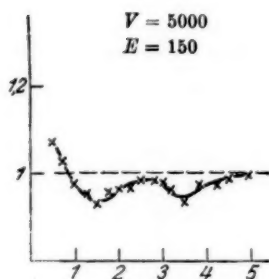


Fig. 7b

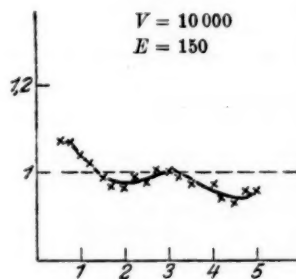


Fig. 7c

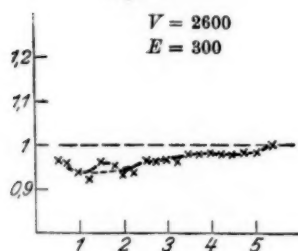


Fig. 8a

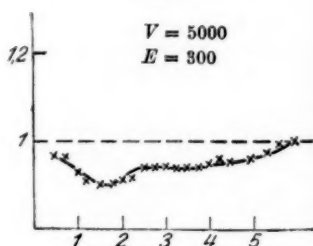


Fig. 8b

$45^\circ$  Feldverlauf zum Strahl weist gegenüber der Kurve ohne Feld (Fig. 3x) charakteristische Änderungen auf. Die in Teil I gefundenen periodischen Schwankungen sind hier noch deut-

licher ausgeprägt. Man kann an den Schwankungen eine „Wellenlänge“ (Abstand zweier Minima) und eine „Amplitude“ unterscheiden, welche beide in gesetzmäßiger Beziehung zur Strahlengeschwindigkeit und zur Feldstärke stehen.

a) Bei gleicher Feldstärke und wachsender Strahlgeschwindigkeit wird die Wellenlänge größer, die Amplitude scheint sich wenig zu ändern.

b) Bei gleicher Strahlgeschwindigkeit und wachsender Feldstärke wird die Wellenlänge kleiner, auch scheint die Amplitude abzunehmen.

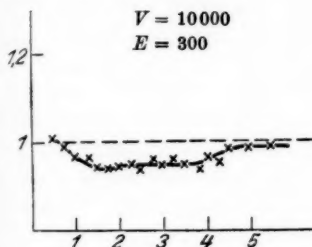


Fig. 8c

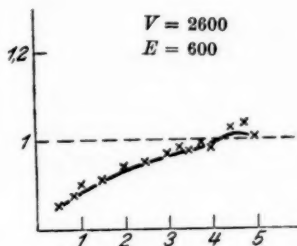


Fig. 9

Bezeichnen wir mit  $\lambda$  die mittleren Abstände Maximum-Minimum der periodischen Schwankung, so können die Versuchsergebnisse in der Weise geordnet werden, wie es Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2

$V$	$E$	$\lambda$
2600	75	?
	150	0,8
	300	0,4 ?
	600	—
5000	150	1,0
	300	1 ?
10000	150	1,3
	300	?

### 9. Inhomogenes Feld

Nach Durchführung obiger Versuche können die früheren Versuche in Teil I im teilweise inhomogenen Querfeld theo-

retisch kaum ausgewertet werden, da sich der dort vorliegende Feldverlauf nicht übersehen läßt. Ihre Bedeutung besteht darin, daß sie den Effekt des elektrischen Feldes haben auffinden lassen.

Um zu zeigen, daß Feldinhomogenitäten von großem Einfluß auf den Polarisationszustand werden können, habe ich Versuche im *inhomogenen Längsfeld* durchgeführt. Die Versuchsanordnung war wie in Fig. 4, nur wurde jetzt der Plattenabstand zwischen Kanalelektrode und äußerer Elektrode auf 0,8 cm verringert. Nach der Doppelbildmethode wurden für eine Entladungsspannung  $V = 5000$  Volt und ein elektrisches Feld  $E = 0$  und  $E = 500$  Volt folgende Kurven erhalten (Fig. 10—11).

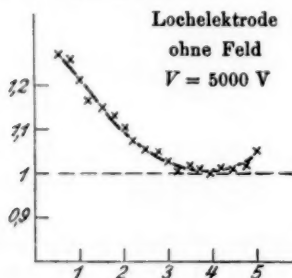


Fig. 10

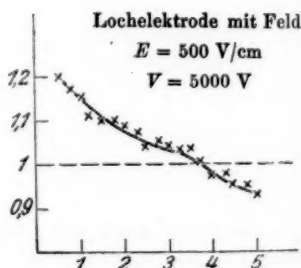


Fig. 11

An diesen Kurven ist zweierlei festzustellen: a) eine *Einwirkung der Lochblende in der äußeren Elektrode*, b) eine *Einwirkung des elektrischen Feldes*.

a) Unter der Einwirkung der Lochblende steigt das Polarisationsverhältnis  $J_p/J_s$ , das im feldfreien Kondensator längs des Abklingweges schon auf 1 gesunken war, wieder an auf einen Wert größer als 1. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Wirkung dadurch zustande kommt, daß seitlich aus dem Kanalstrahl heraustretende Atome am Metall der Lochblende Gasatome losschlagen und diese sekundär ausgelösten Atome eine Zunahme des Polarisationsverhältnisses bewirken. Vielleicht spielen hierbei auch sekundär ausgelöste Elektronen eine Rolle.

Dieser sekundäre Einfluß kann bei der Entstehung der Polarisation des abklingenden Kanalstrahls am Kanalende eine Rolle spielen. Aus dem Spalt am Kanalende werden Fremdatome (strahlfremde Atome) herausgeschlagen und diese Atome bewirken, daß das Abkingleuchten überhaupt polarisiert ist, und erklären auch das Abnehmen der Polarisation mit steigendem Strahlweg. Im Ergebnis dieses Versuches kann man eine Stütze für die Auffassung<sup>1)</sup> sehen, daß Polarisation des Kanalstrahls durch Atomstoß zwischen geordnet fliegenden Atomen des Strahls mit irgendwelchen Fremdatomen zustandekommt.<sup>2)</sup>

b) Unter dem Einfluß eines inhomogenen Feldes sind schon bei geringer Inhomogenität Änderungen des Polarisationsverhältnisses festzustellen, wie sie in der früheren Untersuchung (Teil I) infolge der geringen Inhomogenität des Feldes am Kanalende in Erscheinung traten. Eine theoretische Verwertung der Kurven Fig. 11 ist infolge Unkenntnis des Feldverlaufs nicht möglich.

#### 10. Zur Deutung der Versuche

Die Versuchsergebnisse seien zusammengefaßt: Im schwachen homogenen elektrischen Quer- und Längsfeld ist keine Einwirkung des Feldes auf den Polarisationszustand des abklingenden Leuchtens festzustellen.

Bei einem Feldverlauf von  $45^\circ$  zum Kanalstrahl treten periodische Änderungen des Polarisationsverhältnisses  $J_p/J_s$  längs des Abklingweges in Erscheinung.

Eine Erklärung der periodischen Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des Abklingweges unter Zurückführung auf die Schwingungszustände eines anharmonischen Oszillators, dessen zeitlich aufeinander folgende Schwingungsphasen im Kanalstrahl räumlich getrennt beobachtet werden, ist in Teil I, S. 524 durchgeführt. Diese Theorie läßt in ihrer einfachsten Form erwarten:

a) *Fehlende Feldwirkung für elektrisches Quer- und Längsfeld. Maximum der Wirkung bei Feldverlauf  $45^\circ$  zum Strahl.*

1) E. Rupp, a. a. O.

2) Hierfür spricht auch ein anderweitig näher zu beschreibender Versuch: Die Polarisation von abklingenden Quecksilberkanalstrahlen verschwindet fast völlig, wenn man das Kanalende entgast.

Im inhomogenen Feld wird ebenfalls eine theoretisch nicht leicht zu interpretierende Wirkung zu erwarten sein. Das Auftreten des Effektes in der früheren Untersuchung im elektrischen Quersfeld ist, wie schon oben ausführlich erläutert, auf Feldinhomogenitäten am Kanalende zurückzuführen.

b) *Unabhängigkeit der Periodenzahl (Abstand zweier Minima/Strahlgeschwindigkeit) von der Strahlgeschwindigkeit* bei konstanter Feldstärke. Diese Unabhängigkeit ist nahezu erfüllt, wie aus Tab. 3 zu ersehen.

Tabelle 3

$V$	$v \cdot 10^{-7}$	$E$	$\Delta_{mm}$	$\omega \cdot 10^{-8}$	$\omega' \cdot 10^{-6}$
2600	3,1	150	0,8	1,9	1,3
	—	300	0,4 ?	3,9 ?	1,4 ?
5000	4,1	150	1,0	2,0	1,3
	—	300	1 ?	—	—
10000	4,9	150	1,3	1,9	1,2

Hierin bedeutet:

$V$  = Entladungsspannung, Volt.

$v$  = Strahlgeschwindigkeit in cm/sec. Die angegebenen Werte wurden bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung aus dem Dopplereffekt gemessen.

$E$  = Feldstärke, Volt/cm.

$\Delta$  = Mittlerer Abstand Maximum-Minimum aus den Kurven Fig. 6—9 in Millimeter.

$\omega$  = Periodenzahl,  $10^8 \text{ sec} = 2 \Delta/v$ .

$\omega'$  = Periodenzahl pro Feldstärkeneinheit,  $10^6 \frac{\text{sec}}{\text{Volt}} = 2 \Delta/v E$ .

c) *Zunahme der Periodenzahl mit dem Quadrat der elektrischen Feldstärke.* Diese Forderung ist in den Versuchen nicht erfüllt. Vielmehr ist, soweit man aus den Versuchen schließen kann, die Periodenzahl nahe proportional der elektrischen Feldstärke, wie man aus Tab. 3, Spalte 6 ersieht.

d) Extrapoliert man die von J. Stark angegebene Formel:

$$\Delta v = n C E,$$

$\Delta v$  = Aufspaltung in  $\text{sec}^{-1}$ ,

$n$  = Komponentennummer der aufgespaltenen Linie,

$C$  = eine experimentelle Konstante =  $20,4 \cdot 10^5$

für die hier in Betracht kommenden Feldstärken und vergleicht die Größe  $\omega'$  in Spalte 6 der Tab. 3 mit der Größe  $n \cdot C$  der Starkschen Formel, so findet man größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

Die Theorie des anharmonischen Oszillators, der längs des Abklingweges in den verschiedenen Schwingungsphasen schwingt, scheint auf die hier gefundene Wirkung qualitativ anwendbar zu sein. Eine Übereinstimmung in Einzelheiten ist nicht zu erwarten, da für die hier vorliegenden Verhältnisse die Voraussetzungen der klassischen Theorie nicht zutreffen. Vielmehr wäre eine Behandlung des vorliegenden Problems mit anderen theoretischen Hilfsmitteln zu versuchen.

#### Zusammenfassung

Die Einwirkung schwacher elektrischer Felder auf das Polarisationsverhältnis  $J_p/J_s$  des Abkingleuchtens von  $H_\beta$  wird für verschiedene Feldanordnungen untersucht: a) homogenes Querfeld; b) homogenes Längsfeld; c) Feld  $45^\circ$  zum Strahl; d) inhomogenes Feld.

Im homogenen Quer- und Längsfeld ist keine Wirkung des Feldes festzustellen. Im Feld unter  $45^\circ$  zum Strahl treten periodische Schwankungen des Polarisationsverhältnisses längs des Abklingweges auf.

Der Fall des inhomogenen Feldes entspricht den früheren Versuchen des Verfassers; hierbei treten ebenfalls periodische Schwankungen des Polarisationsverhältnisses auf.

Die Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie des anharmonischen Oszillators, der längs des Abklingweges in verschiedenen Schwingungsphasen schwingt.

Nebenergebnis der Untersuchung: Das bereits unpolarisierte Leuchten des Kanalstrahls wird erneut polarisiert, wenn die Atome des Strahls in der Nähe eines Hindernisses vorbeifliegen. § 9a.

Herrn Prof. Dr. R. Pohl danke ich herzlich für die gewährte Gastfreundschaft.

Berlin-Reinickendorf, Forschungsinstitut der A. E. G.,  
Juli 1928.

(Eingegangen 31. Juli 1928)

**2. Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme;**

**von R. Ladenburg und R. Minkowski**

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem und aus dem Physikalischen Staatsinstitut in Hamburg)

1. Kürzlich haben die Herren Ornstein und v. d. Held in diesen Annalen Versuche veröffentlicht<sup>1)</sup>, aus denen sie schließen, daß die Verweilzeit (Lebensdauer) des Natriumatoms in 2 *P*-Zustand etwa dreimal so groß sei, als wir früher aus Dispersionsmessungen<sup>2)</sup> und der eine von uns (M.) aus Absorptionsmessungen<sup>3)</sup> an Natriumdampfschichten im Rohr gefunden haben. Zur Aufklärung dieser scheinbaren Diskrepanz sollen die folgenden Bemerkungen beitragen.

2. Die Herren Ornstein und v. d. Held verglichen photographisch-photometrisch eine Na-Flamme mit dem gelben Licht einer nach Ornstein relativ geeichten Nitralampe und gleichzeitig deren grünen Licht mit der grünen Linie der Quecksilberlampe; deren absolute Intensität wurde ihrerseits mit einer geeichten Thermosäule gemessen und auf diese Weise die absolute Energie der von einer genau begrenzten Fläche einer sehr verdünnten Na-Flamme<sup>4)</sup> ausgesandten *D*-Linien berechnet.

1) L. S. Ornstein u. E. F. M. v. d. Held, Ann. d. Phys. 85. S. 953. 1928.

2) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 6. S. 153. 1921; vgl. auch R. Minkowski, Diss. Breslau, Ann. d. Phys. 66. S. 206. 1921.

3) R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 36. S. 839. 1926.

4) Die Natriummenge in der Flamme muß so gering sein, daß die Helligkeit noch der Schichtdicke proportional ist; andernfalls hat die Selbstabsorption des Na-Lichts in der Flamme einen störenden Einfluß (vgl. R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. 42. S. 181. 1913).

Ferner wurde die Temperatur der Flamme aus Strahlungsmessungen nach H. Schmidt<sup>1)</sup>, sowie die Menge des der Flamme zugeführten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , der Querschnitt des emittierenden Teils der Flamme und die Flammengeschwindigkeit gemessen, die letzte nach Andrade<sup>2)</sup> aus der Betrachtung kleiner fester Kohleteilchen, die in der Flamme aufstiegen, im rotierenden Spiegel. Hieraus berechneten die Verfasser die Zahl der Natriumatome pro Volumeneinheit, ferner nach der Quantenstatistik die Zahl der angeregten Na-Atome und durch Division in die ausgestrahlte *D*-Linienenergie die Zahl der pro angeregtes Atom und Sekunde emittierten Quanten. So ergab sich schließlich die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Quants pro Atom und Sekunde und deren reziproker Wert, die mittlere Verweilzeit der Atome im angeregten Zustand. Für diese wurde der Wert  $5 \cdot 10^{-8}$  sec gefunden, während Ladenburg-Minkowski sowohl wie Minkowski allein in den oben genannten Arbeiten für diese Zeit den Wert  $1,6 \cdot 10^{-8}$  sec erhalten haben.

3. Zunächst sei es gestattet, darauf hinzuweisen, daß ähnliche Messungen, wie sie Ornstein und v. d. Held ausgeführt haben, vor längerer Zeit von G. L. Gouy<sup>3)</sup> und von H. Zahn<sup>4)</sup> ausgeführt und von R. Ladenburg<sup>5)</sup> zur Berechnung der Verweilzeit verwertet worden sind. Ladenburg berechnete zunächst das Verhältnis der Zahl der Dispersionselektronen  $\mathfrak{N}$  zur Atomzahl  $N$  und zeigte später<sup>6)</sup>, daß man dieses Verhältnis  $\mathfrak{N}/N = f$  quantentheoretisch als Maß der Übergangswahrscheinlichkeit bzw. der Verweilzeit der angeregten Atome zu deuten hat. Er wies aber bereits damals darauf hin, daß in dieser Berechnung die Unsicherheit enthalten ist, die aus der Unkenntnis des Dissoziationsgrades des Na-Salzes in seine Atome in der Flamme erwächst. Die Herren Ornstein und v. d. Held haben diese Frage gar nicht

1) H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29. S. 1027. 1909.

2) E. N. da Andrade, Ann. d. Phys. 37. S. 380. 1912.

3) G. L. Gouy, Ann. Chim. Phys. (5) 18. S. 5. 1879; C. R. 88. S. 420 1879; 154. S. 1764. 1912.

4) H. Zahn, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 15. S. 1203. 1913; Naturw. Ver. f. Schlesw. Holst. 15. S. 328. 1913; 16. S. 165. 1914.

5) R. Ladenburg, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 16. S. 765. 1914.

6) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 4. S. 451. 1921.

diskutiert, sondern haben anscheinend stillschweigend angenommen, daß alle in Form von Na-Salz der Flamme zugeführten Na-Atome frei in der Flamme vorhanden sind und zur Emission beitragen.

4. Der Dissoziationsgrad der Alkalisalze in der Flamme ist bisher, soweit uns bekannt, exakt nicht untersucht worden, obwohl in der Literatur vielfach die Frage dieser Dissoziation diskutiert worden ist.<sup>1)</sup> Bekanntlich ergeben Leitfähigkeitsmessungen in Flammen bei äquivalenten zugeführten Mengen der verschiedensten Salze nahe den gleichen Wert.<sup>2)</sup> Weniger bekannt sind alte Messungen von Gouy<sup>3)</sup>, nach denen die Helligkeit von Lithium- oder Natriumflammen bis auf 1% gleich ist, wenn man äquivalente Mengen von Chlorid, Bromid, Jodid, Carbonat, Tartrat, Acetat, Sulfat oder Phosphat zufführt. Die einfachste Erklärung für diese Resultate ist sicherlich, daß alle diese Salze vollständig dissoziiert sind. Aber es ist auch eine andere Deutung möglich: daß nämlich alle diese Salze in der Flamme praktisch quantitativ in die gleiche Metallverbindung übergehen; diese braucht dann keineswegs vollständig dissoziiert zu sein.

Jedenfalls sprechen einige Untersuchungen von E. Bauer<sup>4)</sup> und von H. Kohn<sup>5)</sup> für nicht vollständige Dissoziation, wenigstens zeigten diese Autoren, daß man nur unter dieser Annahme die merkwürdigen Meßergebnisse von F. Kurlbaum und G. Schultze<sup>6)</sup> erklären kann, die eine Abhängigkeit der „Umkehrtemperatur“ gefärbter Flammen von der Art des Salzes und der Anwesenheit fremder Salze fanden. Dagegen lehrten die exakten Messungen von E. Bauer und H. Kohn, an bestimmten Flammenzonen ausgeführt, eindeutig die Über-

1) Vgl. z. B. G. L. Gouy, *Ann. Chim. Phys.* (5) 18. S 5. 1879, spez. S. 93; vgl. auch Thèses 1879; Sv. Arrhenius, *Wied. Ann.* 42. S. 23. 1891; 44. S. 383. 1891; P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 17, S. 238. 1905; E. Marx, *Ann. d. Phys.* 81. S. 454. 1926, spez. S. 475; H. A. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (A)* 119. S. 1. 1928; usw. Vgl. ferner Anm. 4 und 5 sowie Anm. 2 der folgenden Seite.

2) Vgl. z. B. *Handb. d. Phys.* Bd. XIV.

3) G. L. Gouy, a. a. O., spez. S. 93 ff.

4) E. Bauer, *Le Radium* 6. April- und Dezemberheft. 1909.

5) H. Kohn, *Phys. Ztschr.* 15. S. 93 1914.

6) F. Kurlbaum u. G. Schultze, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 8. S. 239. 1906.

einstimmung der Umkehrtemperatur mit der Temperatur des untersuchten Flammenortes, unabhängig von der Art des benutzten Salzes, der Anwesenheit fremder Salze usw. Ferner zeigten die Versuche von H. Senftleben<sup>1)</sup>, daß sich die (optisch gemessene) Zahl der Na-Atome in der Flamme bei steigender Temperatur (zwischen 1900 und 2000° abs.), aber konstanter Menge zugeführten Salzes vermehrt; dies muß man wohl durch Zunahme der Dissoziation des Salzes mit wachsender Temperatur deuten und kann aus den Versuchen sogar einen Anhalt für die Dissoziationswärme der Reaktion gewinnen.<sup>2)</sup> Danach wäre also die Dissoziation bei den untersuchten Temperaturen nicht vollständig. Allerdings sind all dies keine unmittelbaren und eindeutigen Beweise.

Andererseits ließe sich der Dissoziationsgrad exakt bestimmen, indem man gleichzeitig die Menge des der Volumeneinheit der Flamme zugeführten Na-Salzes und die Zahl  $\mathfrak{N}$  der Dispersionselektronen der D-Linien mittels der Magneto-rotation nach der von Senftleben und von Minkowski benutzten Methode mißt. Dabei muß man aber das Verhältnis der Zahl  $\mathfrak{N}$  zu der Atomzahl, d. h. die „Oszillatorenstärke“  $f$  unseren oben genannten Untersuchungen entnehmen.

5. Schließlich kann man noch durch thermodynamische Überlegungen zu berechnen versuchen, ob die Alkali- und speziell die Na-Salze in der Flamme vollständig dissoziiert sind oder nicht. Zunächst lehrt die Anwendung der bekannten Nernstschen Näherungsformel, daß  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ebenso wie  $\text{NaCl}$  und die meisten Na-Salze bei sehr geringer Konzentration in der Flamme und bei einer Temperatur von etwa 2000° abs. nahe vollständig in  $\text{NaOH}$  übergehen, und gerade nur für sehr verdünnte Na-Flammen kann man aus absoluten Helligkeitsmessungen die uns hier interessierenden Schlüsse ziehen, weil sonst die Selbstabsorption in der Flamme stört (vgl. Anm. 4, S. 298). Denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt z. B. für die Reaktion<sup>3)</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$ :

1) H. Senftleben, Diss. Breslau 1915; Ann. d. Phys. 47. S. 949. 1915, spez. S. 992ff.

2) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Naturw. 1. S. 1013. 1913.

3) Die Wärmetönung dieser Reaktion ist etwa 41 Kalorien. Bei der notwendigen Umrechnung auf den Gaszustand aller Komponenten

$$p_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = p_{\text{NaOH}}^2 \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot K_p,$$

wo  $K_p$  die Gleichgewichtskonstante vorstellt; nach den vorliegenden Untersuchungen<sup>1)</sup> ist  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ . Wenn also  $p_{\text{NaOH}} \sim 10^{-8}$  ist (entsprechend etwa  $10^{11}$  Na-Atomen<sup>2)</sup> pro Kubikzentimeter bei völliger Dissoziation), ergibt sich für  $p_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  ein außerordentlich kleiner Wert, auch wenn man für  $K_p$  den nach der Nernstschen Näherungsformel geschätzten äußersten Wert von  $10^5$  einsetzt.<sup>3)</sup> Hieraus folgt also, daß  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nahe quantitativ in  $\text{NaOH}$  übergeht. Dasselbe folgt für  $\text{NaCl}$  und alle Na-Verbindungen mit flammenfremden Anionen oder solche Verbindungen, in denen zwei Na-Atome gebunden sind.

Dies ist also eine ziemlich sichere Begründung unserer obigen Vermutung, daß alle oder wenigstens die meisten Na-Salze in der Flamme in die gleiche Verbindung, nämlich  $\text{NaOH}$  übergehen.<sup>4)</sup> Die Frage ist nunmehr die, ob und wie weit die Verbindung  $\text{NaOH}$  in der Flamme dissoziiert ist. Dazu betrachten wir die Reaktion  $\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ .<sup>5)</sup>

Da alle Daten bekannt sind, kann man die Reaktionswärme für den Gaszustand aller Teilnehmer berechnen und findet dafür 38,3 Kal. Mittels der schon oben benutzten Näherungsformel findet man für die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{NaOH}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

entsteht eine Unsicherheit infolge der Unkenntnis der Verdampfungswärme von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; je nachdem, ob man hierfür 30 oder 60 Kalorien einsetzt, wird bei  $2000^\circ$  abs.  $K_p = 10^3$  oder  $10^5$ .

1) Vgl. F. Haber, Ztschr. f. phys. Chem. 68. S. 726. 1910 usw.

2) Dies ist nach H. Senftleben (a. a. O.) die Dichte einer sehr verdünnten Na-Flamme.

3) Vgl. Anm. 3, S. 301.

4) Vgl. dazu auch H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) 119. S. 1. 1928. spez. S. 8.

5) Die Reaktion  $2\text{NaOH} + \text{CO} = 2\text{Na} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  führt zu demselben Resultat, wenn das Wassergasgleichgewicht  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  in der Flamme erfüllt ist, was nach den bekannten Untersuchungen von F. Haber (Ztschr. f. anorg. Chem. 38. S. 5 ff. 1904) der Fall ist.

etwa 1, so daß

$$p_{\text{Na}} = p_{\text{NaOH}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Den Quotienten  $p_{\text{H}_2}^{1/2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  kann man z. B. auf Grund der Versuche von F. Hiller<sup>1)</sup> wenigstens angenähert berechnen, wenn man die Zusammensetzung des verwendeten Leuchtgases kennt. Diese ist zwar in der Arbeit nicht angegeben, doch wechselt die Zusammensetzung des Leuchtgases nicht so stark, daß unsere Rechnung bei Benutzung der „normalen“ Werte<sup>2)</sup> wesentlich gefälscht werden könnte.

Man berechnet die Menge  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die bei stöchiometrischer Verbrennung aus den Bestandteilen des Leuchtgases entstehen. Aus deren Verhältnis und dem von Hiller (a. a. O.) gemessenen Verhältnis  $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ , sowie  $\text{H}_2:\text{CO}$  in den Flammgasen findet man die Volumverhältnisse aller Bestandteile. Da der zur Verbrennung verbrauchte  $\text{O}_2$  aus der Luft stammt, kann man auch das relative Volumen des  $\text{N}_2$  finden, das die Verbrennungsprodukte begleitet. Man kennt daher das relative Gesamtvolumen und kann die Partialdrucke aller Bestandteile berechnen.

So erhält man

$$\frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \sim 1,4,$$

und damit wird

$$p_{\text{Na}} \sim 1,4 \cdot p_{\text{NaOH}},$$

d. h. der Dissoziationsgrad wäre 58 Proz. ( $1,4:2,4 = 0,58$ ). Allerdings ist die Berechnung von  $K_p$  nur auf etwa eine Zehnerpotenz sicher, so daß die Dissoziation sowohl 93 Proz. wie 12 Proz. sein könnte.

Wir haben deshalb eine exaktere Berechnung von  $K_p$  versucht. Dabei entsteht eine Unsicherheit durch die Unkenntnis der spezifischen Wärme des  $\text{NaOH}$ , zumal die Schwingungswärme bei  $2000^\circ$  schon eine erhebliche Rolle spielt. Glücklicherweise wird  $K_p$  zu groß, wenn man die Schwingungswärme gar nicht berücksichtigt, und man findet dann sicher eine obere Grenze der Dissoziation von  $\text{NaOH}$ .

1) F. Hiller, Ztschr. f. phys. Chem. 81. S. 591. 1913.

2) Vgl. z. B. H. Ost, Chemische Technologie S. 341. 1922.

Die chemische Konstante von NaOH ist ebenfalls nicht gemessen, man kann jedoch mit Sicherheit setzen<sup>1)</sup>:

$$j_{\text{NaOH}} = j_{\text{H}_2\text{O}} + 1,5 \log (M_{\text{NaOH}} - M_{\text{H}_2\text{O}}),$$

wobei mit  $M$  das Molekulargewicht bezeichnet ist. Die chemische Konstante von Na ergibt sich zu<sup>2)</sup>  $j_{\text{Na}} = 0,81$ .

Für den Anteil der Schwingungswärme von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  setzen wir mit Eucken und Fried<sup>3)</sup>

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi \left( \frac{2260}{T} \right) + 2 \varphi \left( \frac{5000}{T} \right),$$

$$C_{\text{H}_2} = \varphi \left( \frac{5000}{T} \right);$$

dabei bedeutet  $\varphi(\beta\nu/T)$  die bekannte Einsteinsche Funktion.

Mit diesen Daten berechnet sich für  $2000^\circ$  abs.

$$\log K_p = 0,80.$$

Daß dieser Wert wegen der Vernachlässigung der Schwingungswärme von NaOH sicher wesentlich zu groß ist, kann z. B. daraus ersehen werden, daß der Beitrag der Schwingungswärme von  $\text{H}_2\text{O}$  0,73 beträgt, und der noch abzuziehende vernachlässigte Beitrag von NaOH dürfte sicher nicht kleiner sein. Mit dem Wert  $\log K_p = 0,80$  ergibt sich  $K_p = 6,4$ , also  $p_{\text{Na}} \sim p_{\text{NaOH}} \cdot 6,4 \cdot 1,4$ , mithin  $p_{\text{Na}} \sim p_{\text{NaOH}} \cdot 9,0$  oder 90 Proz. Dissoziation als obere Grenze.

Auch die thermodynamischen Überlegungen sprechen also durchaus dafür, daß nicht alles Na in der Flamme als freie Na-Atome vorhanden ist. Wird aber die Anzahl der Na-

1) Da NaOH und  $\text{H}_2\text{O}$  auf verschiedenen Seiten der Reaktionsgleichung auftreten, fällt die Unsicherheit fort, die durch die anscheinend vorhandene Verschiedenheit der aus Dampfdruckmessungen und aus Gleichgewichtsmessungen berechneten chemischen Konstanten hervorgerufen wird (vgl. z. B. A. Eucken und F. Fried, Ztschr. f. Phys. 29. S. 36. 1924; 32. S. 150. 1925; F. Simon, Ztschr. f. Phys. 31. S. 224. 1925; 33. S. 946. 1925).

2) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 8. S. 137, 1921. Der obenstehende Wert 0,81 ergibt sich unter Heranziehung noch unveröffentlichter neuer Dampfdruckmessungen von E. Thiele im K. W. J. f. phys. Chem. u. Elektrochem.

3) Vgl. A. Eucken u. F. Fried, Ztschr. f. Phys. 29. S. 36. 1924, spez. S. 40; vgl. auch Müller-Pouillet's Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., Bd. III 1, Kap. XIV, bearb. von A. Eucken und A. Magnus, spez. S. 647.

Atome in der Flamme kleiner als Ornstein und v. d. Held angenommen haben, so wird die Übergangswahrscheinlichkeit größer, die Verweilzeit kleiner als Ornstein und v. d. Held berechnet haben. Es spricht nichts dagegen, daß der Dissoziationsgrad etwa 30 Proz. ist, und in diesem Falle<sup>1)</sup> läge eine Diskrepanz gegen unsere früheren Ergebnisse nicht mehr vor. Endgültige Entscheidung kann natürlich nur eine Messung des Dissoziationsgrades bringen. Übrigens ist eine *genaue* Bestimmung der Verweilzeit nach der Methode von Ornstein und v. d. Held wegen der vielerlei erforderlichen Messungen und Umrechnungen kaum zu erwarten.

6. Zum Schluß sei es noch gestattet, mit ein paar Worten auf die von Ornstein und v. d. Held zitierte Messung von Kerschbaum einzugehen, der nach der bekannten Wienschen Methode aus dem Abklingleuchten von Na-Kanalstrahlen die Leuchtdauer der *D*-Linien des Natriums zu  $3,8 \cdot 10^{-8}$  Sek. bestimmte.<sup>2)</sup> Kerschbaum hat zugleich die Leuchtdauer der Nebenserienlinie  $2^2P - 7^2D$  ( $\lambda = 4500$  A.-E.) gemessen und für diese Linie praktisch dieselbe Leuchtdauer wie für die *D*-Linie erhalten. Dies Ergebnis zeigt, daß auch höher angeregte Atome als solche im  $2^2P$ -Zustand, aus dem die *D*-Linien stammen, in den abklingenden Kanalstrahlen vorhanden sind, und man kann deshalb zweifelhaft sein, ob die für die *D*-Linien gefundene Leuchtdauer die Verweilzeit des  $2^2P$ -Zustandes vorstellt, und nicht vielmehr die eines höher angeregten Zustandes, aus dem der  $2^2P$ -Zustand dauernd nachgefüllt wird. Solche höhere Zustände müßten nach quantentheoretischen Überlegungen<sup>3)</sup> in der Tat eine wesentlich größere Lebensdauer besitzen. Natürlich läßt sich diese wichtige Frage nicht mit einem kurzen Hinweis entscheiden;

1) Falls die von H. A. Wilson (s. a. O., spez. S. 6) besprochene Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses zwischen dem von Bennett (Phil. Mag. 4, S. 127. 1927) gemessenen und dem nach der Sahaschen Theorie berechneten Ionisierungsgrad einer Rb-Flamme auf nur teilweiser Dissoziation von RbOH beruhen sollte, so ließe sich daraus unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Wärmetönung bei RbOH und NaOH ein derartig niedriger Dissoziationsgrad herleiten.

2) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 484. 1926.

3) Vgl. z. B. Y. Sugiura, Journ. d. Phys. (6) 8. S. 113. 1927; Phil. Mag. 4. S. 495. 1927.

ob mit unserer Erklärung die Abklingversuche *wirklich* vereinbar sind, kann nur auf Grund einer gründlichen Diskussion erkannt werden, die außerhalb des Rahmens dieser Notiz fällt.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Diskrepanz zwischen der von Ornstein und v. d. Held aus Helligkeitsmessungen von Na-Flammen und der von Ladenburg und Minkowski aus Magnetorotations- und Absorptionsmessungen berechneten Verweilzeit des Na-Atoms im  $2^2P$ -Zustand ist vermutlich auf nicht vollständige Dissoziation von Na-Salzen in den von Ornstein und v. d. Held benutzten Flammen zurückzuführen.

(Eingegangen 3. August 1928)

---

### 3. *Über Adsorption von Gasen an Natriumchlorid und wäßriger Natriumchloridlösung;*

von *Felix Durau*

(Habilitationsschrift)

Inhaltsverzeichnis: I. Einleitung. — II. Ziele der Arbeit. — III. Entgasen und Herstellen des NaCl-Pulvers: 1. Versuchsapparatur zum Entgasen des NaCl; 2. Gang eines Entgasungsversuches; 3. Untersuchung der Porzellanrohre; 4. Versuchsergebnisse über das Entgasen von NaCl; 5. Herstellung des NaCl-Pulvers. — IV. Apparatur für die Adsorptionsversuche: 1. Beschreibung der Versuchsapparatur; 2. Auskalkulieren der Apparatur; 3. Gang eines Versuches; 4. Adsorptionsgefäß. — V. Darstellung der Gase. — VI. Blindversuche. — VII. Bestimmung des spezifischen Gewichts des Natriumchlorids. — VIII. Versuchsergebnisse: 1. Adsorption von  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  und  $NO$  an nicht erhitztem NaCl; 2. Adsorption von  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  und  $H_2$  an erhitztem NaCl. Erhitzen des NaCl in diesen Gasen mit nachfolgender Feststellung der Adsorption; 3. Adsorption von  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$  an erhitztem NaCl; 4. Adsorption von  $N_2O$  und  $SO_2$  an erhitztem NaCl; 5. Adsorption von Wasserdampf; 6. Adsorption von  $N_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$  an wäßriger Natriumchloridlösung; 7. Schlußversuche mit  $CO_2$  und  $N_2$ . — IX. Diskussion der Versuchsergebnisse. — X. Zusammenfassung.

#### I. Einleitung

Bei den Arbeiten über Adsorption ist wegen der großen Gasbindung meistens Kohle als Adsorbens benutzt worden. Da aber die Adsorptionskraft der Kohle von den Stoffen abhängt, aus denen sie gewonnen ist — z. B. adsorbiert Kokosnußkohle stärker als Hainbuchenkohle — und ferner durch die Art der Herstellung (Erhitzen auf verschiedene Temperaturen, Behandeln mit Wasserdampf usw.) stark beeinflusst wird<sup>1)</sup>, so ist es erklärlich, daß die Resultate der verschiedenen Forscher voneinander abweichen. So fand Mc Bain<sup>2)</sup>, daß bei einem Druck von 19 mm 1 g Kohle 4 ccm Wasserstoff

1) K. Dushman, Hochvakuumtechnik.

2) Mc Bain, Phil. Mag. 18. S. 916. 1909; Ztschr. f. phys. Chem. 68. S. 471. 1909.

aufnahm, während Firth<sup>1)</sup> eine Adsorption von 35 ccm feststellte. Wie unübersichtlich die Verhältnisse sind, geht aus den Versuchen von Sheldon<sup>2)</sup> hervor. Während gewöhnlich Stickstoff von Kohle stärker als Wasserstoff adsorbiert wird, gelang es Sheldon, durch eine angemessene Behandlung der Kohle zu erreichen, daß diese Kohle ein umgekehrtes Verhalten zeigte, daß also Stickstoff schwächer als Wasserstoff adsorbiert wurde. Bei Gasen von einem größeren Moleküldurchmesser wird der Einfluß der Poren, der bei der Kohle von Sheldon die Umkehrung in der Adsorptionskapazität verursachte, einen noch größeren Einfluß haben. Auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, ist je nach der Kohleprobe verschieden. Man beobachtet zu Anfang eine große Gasbindung, darüber lagert sich ein mehr oder minder stark ausgeprägtes langsames Aufnehmen von Gas. Ob die letztere Erscheinung von einer Lösung des Gases in der Kohle oder einem allmählichen Eindringen in die Poren herrührt, darüber gehen die Ansichten noch auseinander. Es ist daher noch nicht einmal die grundlegende Frage geklärt: Liegt bei der Aufnahme von Gas durch Kohle eine reine Adsorption vor oder lagert sich darüber noch eine feste Lösung.

Alle diese Unstimmigkeiten erklären sich daraus, daß die Kohle kein homogener Stoff ist und dazu noch mehr oder weniger Verunreinigungen enthält. Für die Untersuchung sind als Adsorbens Stoffe erforderlich, die eine wohldefinierte Oberflächenbeschaffenheit besitzen. Dies wird dann der Fall sein, wenn sie eine bestimmte Kristallstruktur haben, rein darzustellen und von Gasen befreit sind.

## II. Ziele der Arbeit

In der Abhandlung „Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern“<sup>3)</sup> wurde die Adsorption an Glas als Vertreter der amorphen Körper und an Silber als Vertreter der Metalle untersucht. In dieser Arbeit wurde als Adsorbens Natriumchlorid als Vertreter der Salzkristalle gewählt, das sich leicht rein darstellen läßt und dessen Gitter gut bekannt ist. Während in der Arbeit I die Adsorption

1) K. Firth, Ztschr. f. phys. Chem. 18. S. 916. 1909.

2) K. Sheldon, Phys. Rev. 16. S. 165. 1920.

3) F. Durau, Ztschr. f. Phys. 37. S. 419. 1926. Diese Abhandlung wird im folgenden als Arbeit I bezeichnet.

einiger Gase (Wasserstoff, Stickstoff, Luft und Kohlendioxyd, letzteres nur beim Glas) untersucht wurde, kamen in dieser Arbeit 12 Gase als Adsorptiv zur Verwendung. Die Aufgabe bestand darin:

1. die Zahl der adsorbierten Schichten beim NaCl abzuschätzen,
2. zu untersuchen, ob es sich bei der Gasbindung um eine reine Adsorption handelt oder ob zu der Adsorption noch eine Absorption oder Chemosorption hinzutritt,
3. festzustellen, ob die Größe der Adsorption mit dem Siedepunkt des Adsorptivs wächst,
4. zu prüfen, ob ein Unterschied in der Adsorption homöopolarer und heteropolarer Gase besteht,
5. klarzulegen, durch welche Faktoren (Erhitzen und Entgasen im Hochvakuum, Wiederholung des Erhitzens, Erhitzen in verschiedenen Gasen, Behandeln mit Wasserdampf) sich die Größe der Adsorption und damit auch die Oberflächenbeschaffenheit ändert, um aus diesem Verhalten Schlüsse über das Wesen der Adsorption zu ziehen,
6. die Adsorption von Gasen durch eine wäßrige NaCl-Lösung zu untersuchen,
7. die Verhältnisse darzulegen, wenn NaCl gewöhnlicher Luft ausgesetzt ist.

### III. Entgasen und Herstellen des NaCl-Pulvers

Bekanntlich enthalten feste und flüssige Körper beträchtliche Gasmengen in ihrem Innern. In der Abhandlung I wurde das Glas- und Silberpulver im Adsorptionsgefäß bei einer Temperatur von 600° entgast, da das Adsorptionsgefäß aus schwer schmelzbarem Glas nicht höher erhitzt werden durfte. Wie durch Versuche festgestellt wurde, blieben im Innern noch Gase enthalten. Einen Einfluß auf die Adsorptionskurven hatten sie jedoch nicht. Es konnte gezeigt werden, daß eine Diffusion aus dem Innern zur Oberfläche nach dem Entgasen nicht mehr stattfand. Dies soll hier noch einmal betont werden, da die Ergebnisse an NaCl diesen Schluß weiter erhärten.

Um nun die Adsorptionsversuche an einem NaCl auszuführen, das von Gasen frei ist, muß es im Hochvakuum geschmolzen und entgast werden. Nach den Versuchen der Abhandlung I bedeckt sich das Silber mit Oxyden, die durch Erhitzen ent-

fernt werden mußten. Erhitzte man Silber, so zeigte es sich, daß die adsorbierte Luftmenge mit der Dauer des Erhitzens geringer wurde, daß sich also die Oberflächenbeschaffenheit änderte. Im Gegensatz zum Sauerstoff, der irreversibel adsorbiert wurde, wurde Stickstoff reversibel adsorbiert und konnte deshalb durch bloßes Evakuieren von der Oberfläche entfernt werden. Stellt man nun aus völlig entgastem Kochsalz durch Zerkleinern unter Stickstoff ein Pulver her und wird Stickstoff von NaCl reversibel adsorbiert — daß dies der Fall ist, ergibt sich aus den späteren Versuchen — so müßte es möglich sein, durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur die Oberfläche des Pulvers gasfrei zu bekommen. Einen größeren Einfluß als der Sauerstoff wird der Wasserdampf haben. Die Herstellung des NaCl-Pulvers in trockenem Stickstoff würde zugleich den Einfluß des Wasserdampfes ausschalten.

Um nun diese Forderungen möglichst weitgehend zu erfüllen, bestand die Aufgabe darin:

1. das NaCl im Hochvakuum zu schmelzen und es dabei möglichst gut zu entgasen;
2. das NaCl-Pulver unter Stickstoff herzustellen, so daß es nach dem Schmelzen im Hochvakuum nicht mehr mit der Luft in Berührung kam.

Wie und inwieweit dies gelöst worden ist, soll, bevor auf die Adsorptionsversuche eingegangen wird, zuerst dargelegt werden.

#### 1. Versuchsapparatur zum Entgasen des Natriumchlorids

Die Versuchsapparatur zum Entgasen des NaCl, mit der die abgegebenen Gase auch gemessen und analysiert werden konnten, ist in Fig. 1 dargestellt. Das Porzellanrohr *A*, in dem das NaCl geschmolzen wurde, war mit Siegelack an die Kappe *B* gekittet, die mittels des Schliffes  $s_1$  an die Apparatur gesetzt werden konnte. Die Kittstelle und ebenso das Stück des Porzellanrohres unter der Kittstelle wurde während des Erhitzens mit einigen Fönapparaten gekühlt, was bei den Kochsalzversuchen nicht nur wegen der Wärmeleitung des Porzellanrohres, sondern vor allem wegen der Sublimation des Kochsalzes erforderlich war. Von dem Schliff  $s_1$  führte die Rohrleitung über den Hahn  $h_1$ , den Schliff  $s_4$  und den Leyboldschen Hahn  $h_3$  mittels des Schliffs  $s_5$  zur Diffusions-

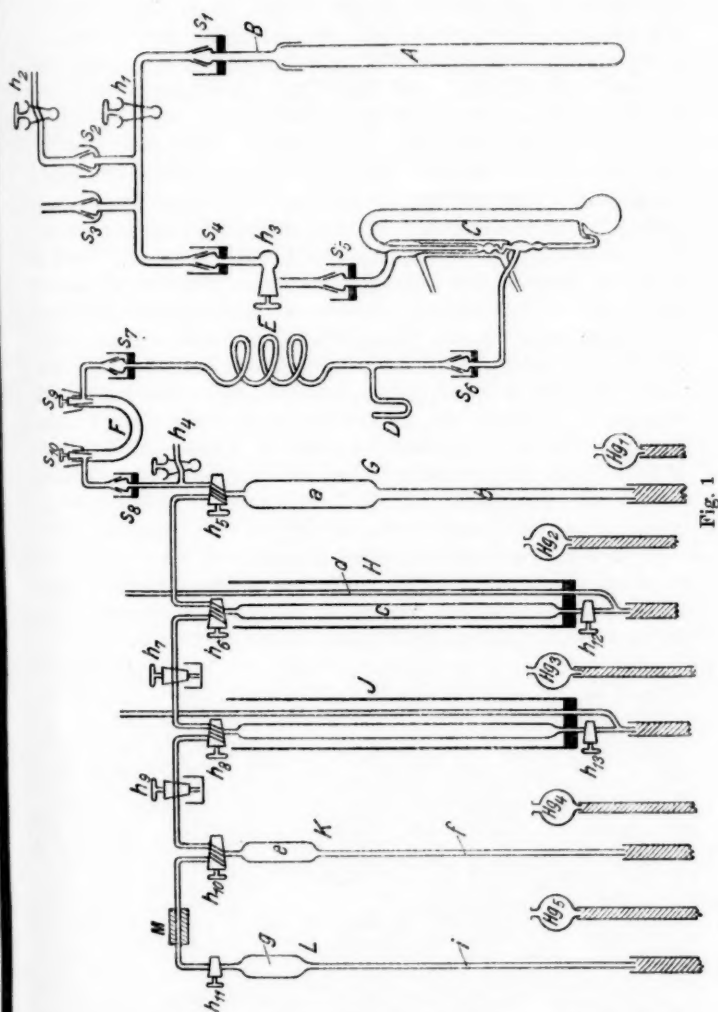


Fig. 1

pumpe C aus Quarz. Zwischen dem Schliff  $s_4$  und dem Hahn  $h_1$  waren der Schliff  $s_3$ , der zum McLeod führte, und der Schliff  $s_4$  mit dem Hahn  $h_2$  angesetzt, um Stickstoff, der in der Gas-

entwicklungsapparatur gewonnen wurde, einzuleiten. Hinter dem Schliff  $s_6$ , der an den Vorvakuumstutzen der Diffusionspumpe angeblasen war, zweigte ein Glasrohr zum abgekürzten Manometer  $D$  ab, während die eigentliche Leitung über die Glasspirale  $E$  zu dem Schliff  $s_7$  führte, an den das  $P_2O_5$ -Gefäß  $F$  angesetzt werden konnte, um die abgegebene Wasserdampfmenge festzustellen. Bei der Wägung wurde das  $P_2O_5$ -Gefäß durch die Schiffe  $s_9$  und  $s_{10}$ , die durch Quecksilber ebenso wie alle übrigen Schiffe abgedichtet waren, von der Luft abgeschlossen. Von dem Schliffe  $s_8$  führte die Leitung über den Hahn  $h_4$  zur Vorvakuumpumpe, während sie durch den kapillaren Dreiweghahn  $h_5$  mit der Geißlerschen Pumpe  $G$  verbunden war, die aus dem Rohr  $a$  von einem Inhalt von 607 ccm und einem Rohr  $b$  von etwa 80 cm Länge, durch das verhindert wurde, daß durch den Schlauch, der durch das Glasrohr ersetzt wurde, Luft von außen in die Pumpe hineindrang, bestand. Das dritte Kapillarrohr führte zu der Meßbürette  $H$ , die sich aus dem Meßrohr  $c$ , dem Hahn  $h_{12}$ , der dazu diente, um das Meßrohr auszukalibrieren, dem Manometerrohr  $d$  und der Quecksilberbirne  $Hg_2$  zusammensetzte. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, befand sich die Meßbürette in einem Wasserbad. Die Apparatur setzte sich von dem dritten Kapillarrohr des Hahnes  $h_6$  über den Dreiweghahn  $h_7$  zur Meßbürette  $J$  fort, die ebenso wie die Meßbürette  $H$  konstruiert war. Durch den Hahn  $h_7$  konnte Luft aus der Bürette  $H$  herausgedrängt oder hineingelassen werden. Tauchte die dritte Zuführung mit der Spitze, wie es die Zeichnung angibt, ins Quecksilber, so ließ sich die Kapillare zwischen den Hähnen  $h_7$  und  $h_6$  mit Quecksilber füllen. Das dritte Kapillarrohr des Hahnes  $h_8$  führte über den Hahn  $h_9$ , der zu demselben Zwecke wie Hahn  $h_7$  eingesetzt war, zu der Geißlerschen Pumpe  $K$ , die dazu diente, die zu analysierenden Gase aus der Bürette  $J$  in die Absorptionsgefäße oder, wie es die Zeichnung angibt, in das Verbrennungsrohr  $L$  zu schaffen und wieder herauszupumpen. Aus demselben Grunde wie an der Pumpe  $G$  waren die Glasrohre  $f$  und  $i$  angeschmolzen. Die Absorptionsgefäße, die nach Travers, Experimentelle Untersuchungen von Gasen, Fig. 70, konstruiert waren, wurden statt des Verbrennungsrohres  $L$  an die Pumpe  $K$  durch ein Stück Druckschlauch  $M$  angesetzt, wobei sich die Stirnflächen der aneinanderstoßenden Kapillaren ebenso wie beim Verbrennungsrohr  $L$  gut berührten.

Dies war die einzige Stelle in der Apparatur, an der ein Druckschlauch zum Verbinden der Glasrohre verwandt wurde, da hier infolge der eintretenden Spannungen und infolge des Auswechslens der Absorptionsgefäße ein Schliff nicht benutzt werden konnte. Als Sperrflüssigkeit wurde Quecksilber gebraucht. Die Apparatur der Fig. 1 war mittels Klammern und Muffen auf Mannesmannröhren aufmontiert.

Die Apparatur konnte durch die Diffusionspumpe und die Vorvakuumpumpe evakuiert werden, wobei der Druck im Hauptvakuum geringer als  $10^{-5}$  mm war. Da das Volumen der Geißlerschen Pumpe  $G$  zu dem Raum des Vorvakuaums der Diffusionspumpe groß gemacht worden war, konnte nach Schließen des Hahnes  $h_4$  der Gasrest des Vorvakuaums in die Meßbürette  $H$  und von dort aus durch den Hahn  $h_7$  ins Freie gedrückt werden. Die Apparatur war sowohl nach außen, wie auch in sich selbst dicht, d. h. blieb das Porzellanrohr  $A$  bis zum Hahn  $h_1$  luftgefüllt und wurde der anschließende Teil der Apparatur evakuiert, so schloß der Hahn  $h_1$  die beiden Teile vakuumdicht ab, ebenso der Hahn  $h_3$ , falls in die Diffusionspumpe Luft eingelassen wurde. Mittels der Bürette  $H$  konnte das Volumen der Geißlerschen Pumpe  $G$  und der anderen Teile der Apparatur bestimmt werden.

## 2. Gang eines Entgasungsversuches

Das Porzellanrohr wurde nacheinander mit Chromschwefelsäure, KOH und  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ , die in dem Rohre erhitzt wurden, behandelt, mit Wasser ausgespült und getrocknet. Nach Aufkitten der Kappe  $B$  wurde es auf  $1200^\circ$  erhitzt und dabei evakuiert, um es auf Dichtigkeit zu prüfen und zugleich zu entgasen. Darauf wurde es mit einer größeren Menge Kochsalz gefüllt und mittels des Schliffs  $s_1$  an die Apparatur angesetzt. Versuche, die Menge und Zusammensetzung der beim Entgasen bei Zimmertemperatur abgegebenen Gasmenge festzustellen, ergaben keine eindeutigen Resultate. Die späteren Adsorptionsversuche werden zeigen, daß diese Gasmenge gering ist, so daß sie infolge der nicht ausreichenden Meßgenauigkeit dieser Apparatur nicht gemessen werden konnte. War die Apparatur evakuiert, wurde am McLeod der Druck abgelesen und gleichzeitig der Hahn  $h_3$  geschlossen, so konnte die Druckzunahme im Porzellanrohr  $A$  in Abhängigkeit von

der Zeit beobachtet und so bei Berücksichtigung des Volumens bis zum Hahn  $h_3$  der Apparatur auf die Größe der Gasabgabe geschlossen werden. War das Kochsalz bei Zimmertemperatur auf einen Druck kleiner als  $10^{-5}$  mm entgast, so war die nachfolgende Gasabgabe selbst im Verlauf einer Nacht gering. Beim Erhitzen des NaCl wurden die freiwerdenden Gase mittels der Diffusionspumpe und der Geißlerschen Pumpe in die Bürette *H* gedrückt, so daß festgestellt werden konnte, welche Gasmenge bis zu irgendeiner Temperatur abgegeben wurde. Um die Zusammensetzung der Gase, die einerseits bei niedrigen, andererseits bei höheren Temperaturen frei wurden, zu messen, dienten die Büretten *H* und *J*. War nämlich das NaCl bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt und entgast, so wurden die abgepumpten Gase, nachdem ihre Menge in der Bürette *H* bestimmt war, aus ihr in die Meßbürette *J* gebracht, so daß nun die von der eben erwähnten Temperatur an freiwerdende Gasmenge in der Bürette *J* aufgefangen werden konnte. Diese Methode hatte den weiteren Vorteil, daß die abgegebenen Gase bei Anwendung der beiden Büretten *H* und *J* dem Einfluß des Wassers nicht ausgesetzt waren, da sie in der Bürette *H* in trockenem Zustande gemessen wurden, während sich in der Bürette *J* etwa 1 Tropfen Wasser befand, um das Gas mit Wasserdampf zu sättigen, da es bei der Gasanalyse mit wäßrigen Lösungen in Berührung kam. Bei der Gasanalyse wurde  $\text{CO}_2$  durch KOH,  $\text{O}_2$  durch alkalische Pyrogallollösung, CO durch ammoniakalische Kupferchlorurlösung, worauf  $\text{NH}_3$  durch HCl weggenommen wurde,  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  durch Verbrennung und  $\text{N}_2$  als Restgas festgestellt.

### 3. Untersuchung der Porzellanrohre

Ehe über das Entgasen des NaCl berichtet wird, soll kurz<sup>1)</sup> auf die Versuche über die Dichtigkeit der Porzellanrohre, die für das Schmelzen des NaCl benutzt wurden, eingegangen werden. Beim Erhitzen der Rohre, die bei Zimmertemperatur dicht waren, zeigte sich eine beträchtliche Gasabgabe. Auf die Frage nach der Herkunft der Gase können nun folgende Erklärungen gegeben werden:

1. Sie lösen sich von der Oberfläche des Rohres.
2. Sie stammen aus dem Innern des Rohrmaterials, wo sie entweder gelöst oder eingeschlossen sind.

1) Ein ausführlicher Bericht erscheint später.

3. Sie rühren von einer Zersetzung des Rohrmaterials her.

4. Sie diffundieren durch die Wandung des Rohres hindurch.

Daß die Gase nur zu einem geringen Teil von der Oberfläche abgegeben werden, wurde durch folgenden Versuch gezeigt. Das Rohr wurde auf  $1200^{\circ}$  erhitzt, im Hochvakuum erkalten gelassen und abermals erhitzt. Die Messungen zeigten nun einwandfrei, daß für die Gasabgabe hauptsächlich die Punkte 2, 3 und 4 in Frage kamen. Um nun zwischen den Punkten 2 und 3 einerseits, 4 andererseits zu entscheiden, wurde folgender Weg eingeschlagen. Das Versuchsrohr wurde in ein größeres Rohr von derselben Masse vakuumdicht eingekittet. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren konnte evakuiert werden. Wurde nun bei der Temperatur von  $1200^{\circ}$  die Druckzunahme in einer bestimmten Zeit gemessen, einmal wenn der Zwischenraum evakuiert, andererseits wenn er luftgefüllt war, so war die abgegebene Gasmenge dieselbe. Die Gasabgabe stammt also aus dem Innern oder rührt von einer Zersetzung des Wandmaterials her. Um die Punkte 2 und 3 zu klären, wurden die bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen Gasmengen, die entweder aus dem Rohr selbst oder von einem Pulver des Rohrmaterials gewonnen wurden, analysiert. Bei den Rohren betrugen die abgegebenen Gasmengen meistens 2–3 ccm und setzten sich vor allem aus  $\text{CO}_2$  und CO zusammen. Erwähnt mag noch werden, daß nach den vorliegenden Versuchsergebnissen die zur Herstellung gebrauchte Masse frei von Kohlenstoff und Karbonaten sein muß und daß die Rohre bei möglichst hohen Temperaturen entgast werden müssen, um die Hauptmenge der gelösten Gase zu entfernen.

#### 4. Versuchsergebnisse über das Entgasen von NaCl

Das als purissimum bezogene Kochsalz wurde im Wasser gelöst, mehrmals durch Glaswolle hindurchfiltriert, um es von Staub zu befreien, dann durch wiederholtes Auskristallisieren gereinigt und an der Luft geschmolzen. Bei einem dieser Versuche löste sich das Rohr mit dem geschmolzenen Kochsalz aus der Klammer und schlug den Asbeststopfen, der den Ofen unten verschloß, heraus, so daß nun der untere Teil des Rohres rasch erkaltete, während der im Ofen befindliche Teil auf hoher Temperatur blieb. Man konnte nun beobachten, wie Gasblasen

aufstiegen, woraus man schließen kann, daß die Löslichkeit gewisser Gase im Kochsalz mit der Temperatur zunimmt und daß sie im festen NaCl geringer ist als im geschmolzenen Zustande. Diese Beobachtung wies zugleich darauf hin, daß infolge der Zunahme der Gaslöslichkeit mit der Temperatur die Entgasung des NaCl erschwert sein würde.

Mit der Entgasungsapparatur der Fig. 1 wurde eine Reihe von Schmelzversuchen durchgeführt. Um zugleich mit der Frage, ob NaCl sich vollständig entgasen läßt, Anhaltspunkte für die eigentlichen Adsorptionsversuche zu gewinnen, wurde zum Schmelzen das Kochsalz in Form großer Kristalle oder als feines Pulver verwandt, wobei für jede dieser Formen das Salz entweder an der Luft geschmolzen oder im Vakuum entgast war.

Zum ersten Schmelzversuch wurden 272,8 g an der Luft geschmolzenes Kochsalz verwandt, das in einem Stahlmörser an der Luft gepulvert wurde. Beim Erhitzen des NaCl zeigten die Beobachtungen eine starke Gasabgabe, die hauptsächlich aus Wasserdampf bestand, an; mit der Dauer des Entgasens wurde die Gasabgabe geringer. Wie Versuch 1 in Tab. 1 zeigt, wurde eine Wassermenge von 0,043 g abgegeben, der ein Volumen von 53 ccm von 0° und 760 mm Hg entspricht. Die abgegebene Gasmenge betrug 7,36 ccm. Als am folgenden Tage die Messung wiederholt wurde, hatte sie eine Größe von 7,07 ccm, so daß 0,29 ccm wahrscheinlich als  $\text{Cl}_2$  mit dem Quecksilber reagiert hatten. Auf eine Reaktion wies auch der im Laufe der Zeit im Innern der Bürette entstehende schmutzige-weiße Beschlag und der stechende Geruch hin, der beobachtet wurde, als bei einem Schmelzversuch das Porzellanrohr sprang und die in der Meßbürette aufgefangene Gasmenge ins Freie gedrückt wurde. Der Wert der Analysen wird dadurch vermindert, daß die reaktionsfähigen Gase mit dem erhitzten Quecksilber in der Diffusionspumpe in Berührung kamen. Da jedoch das eigentliche Ziel die Herstellung eines gasfreien Pulvers war, wurde dies in Kauf genommen. Beim Überleiten des Gases in die Bürette J, in der, wie schon erwähnt wurde, eine Spur Wasser sich befand, trat eine weitere Kontraktion von 1,2 ccm ein, wobei sich der Tropfen durch die eingeleiteten Gase bräunlichgelb färbte. Die Zusammensetzung der Gase ist in der ersten Zeile der Tab. 1, in der auch die Analysen der übrigen Versuche dargestellt sind, wiedergegeben. An den

Stellen, an denen Striche stehen, wurden entweder keine Beobachtungen gemacht oder waren mißglückt.

Tabelle 1  
Gasanalysen der Entgasungsversuche

Nr. des Versuchs	H <sub>2</sub> O in g	Gesamte Gasmenge in ccm	Kon- traktion in %	CO <sub>2</sub> in %	O <sub>2</sub> in %	CO in %	H <sub>2</sub> in %	CH <sub>4</sub> in %	Restgase in %
1	0,0430	7,36	20,3	33,7	0	28,9	—	—	17,1
2	0,0490	5,83	34,1	18,4	0	15,3	0,8	4,8	20,6
3	—	6,05	58	20,4	0	7,6	—	—	14
4	—	3,95	50,1	27,6	0	9	—	—	13,3
5	0,0300	3,21	62,8	13,6	0	6,3	—	—	17,3
6	0,0205	9,35	—	46,8	0	11,2	27,1	9,2	5,7
7a	0,0025	2,56	—	50	0	4,6	0	0	45,4
7b	0,0005	5,64	—	17,2	0	43,7	32,7	0,9	5,5

Um nun die Ergebnisse des ersten Schmelzversuchs, der mit einem an der Luft geschmolzenen Kochsalz ausgeführt war, mit denjenigen eines im Vakuum geschmolzenen NaCl-Pulvers zu vergleichen, wurde das vorhin entgaste NaCl an der Luft im Stahlmörser gepulvert und abermals entgast. Aus den Messungen soll hier nur erwähnt werden, daß, als dieses Pulver bei geschlossenem Hahn  $h_3$  von Zimmertemperatur auf 440° erhitzt wurde, nur 0,164 ccm Gas von 0° und 760 mm Druck abgegeben wurde, während der Wasserdampf mindestens ein Volumen von 11 ccm einnahm. Diese Zahlen stehen im Einklang mit den Adsorptionsmessungen an einer wäßrigen NaCl-Lösung, über die später ausführlich berichtet wird. Die Versuchsergebnisse der Entgasung sind in der zweiten Zeile der Tab. 1 angegeben; bei diesem Versuch sind 239 g NaCl verwandt worden. Vergleicht man die Gasanalysen des ersten und zweiten Versuchs miteinander, so ist trotz des entgasten NaCl beim zweiten Versuch die Größe der Gasabgabe und die Zusammensetzung der Gase fast dieselbe.

Wie schon erwähnt wurde, konnte mit dem McLeod der Apparatur der Fig. 1 die Höhe des erreichten Vakuums beim Entgasen und nach Schließen des Hahnes  $h_3$  die Größe der Gasabgabe in Abhängigkeit von der Zeit festgestellt werden. Von diesen zahlreichen Beobachtungen sollen nur zwei Versuchsreihen mitgeteilt werden, die beim Versuch 2 der Tab. 1

gemacht wurden, und zwar eine Beobachtungsreihe zu Beginn der Entgasung, und eine am Ende des Entgasens. Die übrigen Versuchsreihen ergaben fast dasselbe Bild. Als während des Betriebs der Diffusionspumpe die Temperatur auf  $910^{\circ}$  gestiegen war, wurde am McLeod ein Druck von 0,00126 mm, dem eine Gasmenge von 0,00148 ccm von  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck entsprach, gemessen. Nach Schließen des Hahns  $h_3$  betrug der Druck nach 5 Minuten bei einer Temperatur von  $920^{\circ}$  0,063 mm, entsprechend einer Gasmenge von 0,072 ccm; nach 10 Minuten war der Druck etwas größer als 0,2 mm. Am Ende des Entgasens wurde bei einer Temperatur von  $920^{\circ}$  als höchstes Vakuum ein Druck von 0,00035 mm gemessen, der nach Schließen des Hahnes  $h_3$  sich innerhalb 17 Minuten auf 0,044 mm verschlechterte. Der Druck im Porzellanrohr ist bei Berücksichtigung der Temperatur etwa 3—4mal so klein als die mit dem McLeod gemessenen Zahlen. Die Erreichung eines höheren Vakuums durch Steigerung der Temperatur oder durch längeres Entgasen ist wegen der starken Sublimation nicht möglich. Aus diesem Grunde konnte die Temperatur nicht über  $950^{\circ}$  gesteigert werden, da dann die zugeführte Wärme nur dazu diente, das Kochsalz zu verdampfen. Fiel die Temperatur nach Abstellen der Heizung auf etwa  $650^{\circ}$ , wobei die Diffusionspumpe in Betrieb blieb, so wurde ein Druck kleiner als  $10^{-5}$  mm erreicht.

Das Natriumchlorid wurde in den oben beschriebenen Versuchen in Pulverform benutzt, so daß es unbestimmt war, ein wie großer Teil der Gasmenge von der Oberfläche, bzw. aus dem Innern abgegeben wurde. Um nun den Einfluß der Oberfläche klein zu machen, wurden in Versuch 3 an der Luft geschmolzene größere Kristalle verwandt, während die Kristallstücke des Versuchs 4 bei einem Druck von 5 mm erstarrt, die des Versuchs 5 im Vakuum geschmolzen waren. Der Unterschied in den einzelnen Gasanalysen ist nicht groß. Beim Versuch 4 war bis zur Temperatur von  $500^{\circ}$  die Gasabgabe im Vergleich zum Versuch 3 geringer, bei höheren von derselben Größenordnung.

In dem nächsten Abschnitt wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der ein NaCl-Pulver unter Stickstoff hergestellt wurde. Wenn man Natriumchlorid vollständig entgasen könnte und es dann unter Stickstoff pulvern würde, so dürften, falls Stickstoff vom NaCl reversibel adsorbiert würde,

nach dem Entgasen bei Zimmertemperatur beim Erhitzen des NaCl keine Gase abgegeben werden. Um dies zu prüfen, wurden die Versuche 6 und 7 angestellt, obwohl nach den Ergebnissen der Versuche 1—5 eine Gasabgabe erwartet wurde. Für den Versuch 6 wurden 200 g des im Vakuum geschmolzenen NaCl an der Luft, für den Versuch 7 150 g des im vorigen Versuch entgasten NaCl unter Stickstoff gepulvert, um zugleich den Unterschied zwischen diesen beiden Methoden festzustellen. Da bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen das NaCl bei 450° entgast werden sollte, wurde zum Vergleich damit das Erhitzen und Evakuieren so geführt, daß sowohl die Gasmenge, die bis 450° und ebenso die, die beim weiteren Erhitzen frei wurde, getrennt, gemessen und analysiert wurde, wobei ebenso wie bei den anderen Versuchen CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>, die nicht erwartet wurden, gefunden wurden, wie es aus der Tab. 1 ersichtlich ist.

Es erhebt sich nun die Frage, woher diese Gase herrühren. Bei der Prüfung auf Dichtigkeit der Rohre wurde zwar eine Gasmenge von 2—3 ccm beim Erhitzen des Rohres auf 1200° festgestellt, die vor allem aus CO<sub>2</sub> und CO bestand. Wurde nun dieses so entgaste Rohr zum zweiten Male erhitzt, so war die Gasabgabe bis zu Temperaturen von 900° gering, und setzte erst stark bei 1100—1200° ein. Man kann deshalb den CO<sub>2</sub>- und CO-Gehalt nur zu einem sehr geringen Teil auf die Gasabgabe der Rohre zurückführen und muß deshalb annehmen, daß die Gase zum Teil im NaCl gelöst sind, hauptsächlich aber durch Reaktion der Gefäßwände mit dem NaCl entstehen. Dafür spricht die Tatsache, daß sich die Gasabgabe beim Schmelzen in Röhren von verschiedener Masse sowohl in der Größe, wie in der Zusammensetzung unterschied. Dies zeigt sich deutlich bei den Versuchen 6 und 7 gegenüber den übrigen Versuchen, bei denen Rohre aus einer anderen Masse gebraucht wurden und die Gasabgabe größer als bei den ersten Versuchen war. Der Einfluß des Rohrmaterials geht daraus hervor, daß bei den beiden letzten Versuchen eine Kontraktion nicht beobachtet wurde; auch die Wasserstoffabgabe weist darauf hin, daß die Umsetzung in den Rohren verschieden ist. Auffällig ist das Fehlen des Sauerstoffs bei sämtlichen Versuchen. Dasselbe Ergebnis wurde beim Schmelzen des Silbers gefunden. Aus dem Silber, das schon einmal in diesen Porzellanrohren geschmolzen war, wurde kein Sauerstoff, jedoch CO<sub>2</sub> und CO

abgegeben. Dagegen enthielt Silber von Heraeus, das in den Röhren nicht umgeschmolzen war,  $O_2$  in großen Mengen. Man wird dies Verhalten so erklären, daß in diesem Silber kein Kohlenstoff vorhanden war, mit dem der Sauerstoff reagieren konnte. Schmilzt man Silber oder Natriumchlorid in Porzellanröhren, so nehmen sie aus dem Wandmaterial Kohlenstoff auf. Um das  $NaCl$  rein zu erhalten, muß es in solchen Röhren entgast werden, die keinen Kohlenstoff enthalten und deren Wandmaterial damit nicht reagiert. Dicht brauchen sie nicht zu sein, da sie in vakuumdichte Röhre hineingesetzt werden können.

Aus der Tab. 1 ergibt sich die Forderung, den Einfluß des Wasserdampfes zu vermeiden. Dagegen ist die Wasserdampfabgabe beim Versuch 7 praktisch gleich Null, wenn man noch folgende Umstände berücksichtigt. In der Menge von 0,0025 g ist der Wasserdampf enthalten, der in der Versuchsanordnung sich befand, ferner der, der beim Einlassen von Luft in die Apparatur vom  $P_2O_5$  gebunden wurde, als das  $P_2O_5$ -Gefäß gewogen werden sollte; dazu kommt noch die Gewichtszunahme beim Wägen, da sich die Schiffe  $s_9$  und  $s_{10}$  festgesetzt hatten und nicht geschlossen werden konnten, und schließlich scheint das  $P_2O_5$  gewisse Gase, die das  $NaCl$  abgegeben hatte, festgehalten zu haben, was man aus der Färbung des  $P_2O_5$  erkennen konnte. Darauf ist wahrscheinlich ein Teil der 0,0005 g des  $P_2O_5$ -Gefäßes, als das  $NaCl$  höher als  $450^\circ$  erhitzt wurde, zurückzuführen. In dieser Zahl ist der Einfluß des Wasserdampfes der Luft ausgeschaltet, da trockener Stickstoff in die Apparatur eingelassen wurde.

Das eigentliche Ziel, vollständig gasfreies  $NaCl$  darzustellen, wurde nicht erreicht; dieser Schluß wurde durch das Entgasen des  $NaCl$  bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen bestätigt. Das Ergebnis der Entgasungsversuche besteht darin, daß gezeigt wurde, auf welche Faktoren man beim Entgasen zu achten hat. Es kann schon jetzt die Frage aufgeworfen werden, ob es überhaupt möglich sein wird,  $NaCl$  zu entgasen. Selbst wenn Natriumchlorid in Röhren, die vakuumdicht sind, keine Gase abgeben und mit dem Salz nicht reagieren, im Vakuum schmilzt, so wird es schwer sein, es gasfrei zu erhalten, da allem Anschein nach die Löslichkeit gewisser Gase mit der Temperatur wächst. Man braucht nur die Versuche in Betracht zu ziehen, die angestellt wurden, um Wasser vollständig zu entgasen, trotzdem

Wasser zum Sieden gebracht werden kann, während es beim NaCl unmöglich war, die Temperatur höher als etwa 150° über den Schmelzpunkt zu bringen. Würde man das NaCl im Hochvakuum sublimieren, so liegt die Gefahr vor, daß das freierwerdende Gas sich zum Teil auf dem sublimierten und erkalteten NaCl wieder niederschlagen kann.

Auf Grund dieser Ausführungen wurde davon abgesehen, weitere Entgasungsversuche in Röhren anzustellen, bei denen eine Reaktion unwahrscheinlich war, da es dazu noch zweifelhaft ist, ob Röhre von solcher Beschaffenheit, wie sie hier verlangt werden, sich herstellen lassen. Schmelzversuche in Quarzröhren sind zu kostspielig, da die Röhre nachher für die Adsorptionsversuche zertrümmert werden müssen. Da die Adsorptionsversuche in Aussicht standen und ihre Ergebnisse offen waren, begnügte ich mich damit, das NaCl-Pulver für die Adsorption möglichst einwandfrei herzustellen, indem das NaCl gründlich gereinigt, die Porzellanröhre vorher bei 1200° entgast und das NaCl beim Schmelzen weitgehend von Gasen befreit wurde. Wie schon hier erwähnt werden soll, wurden die Adsorptionsversuche mit Stickstoff an 2 NaCl-Pulvern gemacht. Trotzdem die beiden Pulver aus einem Kochsalz hergestellt wurden, das in Röhren von verschiedenem Wandmaterial geschmolzen wurde, ergaben sie eine gleich große Adsorption. Auf den Einfluß, den das nicht vollständig entgaste Salz auf die Adsorption ausübt, wird im letzten Abschnitt der Abhandlung eingegangen werden. Es wird dort auf Grund von Beobachtungen während der Arbeit gezeigt werden, daß der Einfluß nur gering sein kann.

##### 5. Herstellung des NaCl-Pulvers

War das im Vakuum geschmolzene Natriumchlorid entgast, so wurde die Heizung abgestellt, während die Pumpen bis zum vollständigen Erkalten in Betrieb blieben. Sodann wurde reiner Stickstoff, wie er zu den Adsorptionsversuchen gebraucht wurde, in die Apparatur eingeleitet, das Porzellanrohr *A* mittels des Schliffes *s*<sub>1</sub> abgenommen und sofort von der Luft abgeschlossen. Die Apparatur zur Herstellung des NaCl-Pulvers ist in den Figg. 2—5 angegeben. Die Vorrichtung zur Stickstoffreinigung ist in Fig. 2 gezeichnet und so durchgeführt, daß größere Gasmengen gereinigt werden können. Der Stickstoff wurde der Bombe *A* entnommen, passierte, um

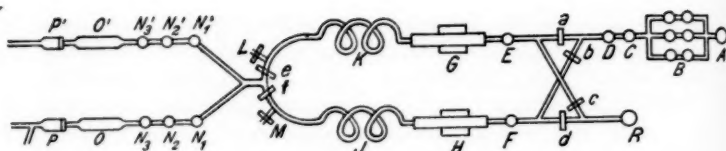


Fig. 2

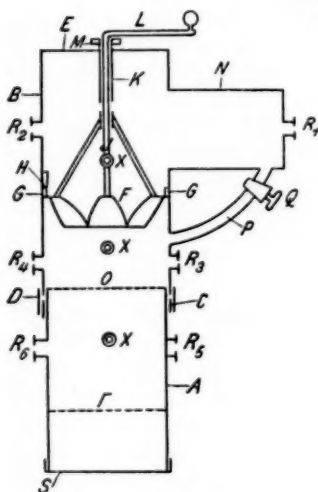


Fig. 3

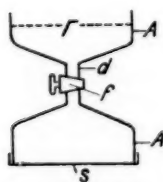


Fig. 5

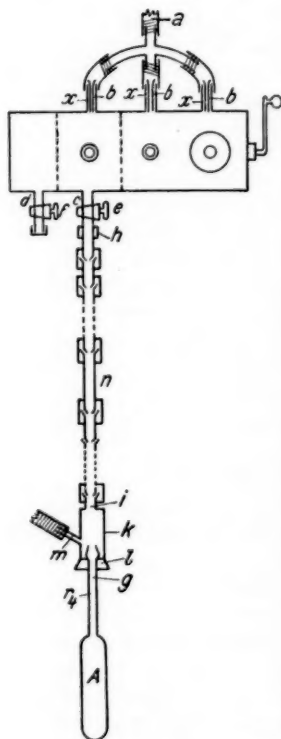


Fig. 4

von der Hauptmenge des Sauerstoffs befreit zu werden, eine Batterie *B* von 6 Fünfliterflaschen, die, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, parallel und hintereinandergeschaltet und mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung gefüllt waren. Um größere Gasmengen hindurchleiten zu können, sind die Enden der Glas-

rohre, die in die Lösung hineintauchen, zu Kugeln aufgeblasen und mit einer Anzahl von Löchern versehen, um das Gas besser zu waschen. Der Stickstoff durchströmte dann die Türme *C* mit Chlorkalzium und *D* mit festem Kaliumhydroxyd; dahinter verzweigte sich die Gasleitung und führte über die Chlorkalziumtürme *E* und *F* zu den Verbrennungsröhren *G* und *H*, wo durch Kupferdrahtnetze die letzten Reste von Sauerstoff weggenommen wurden. Zum Kühlen waren hinter den Verbrennungsröhren mittels eines Bleiglätte-Glyzerinkittes die Bleirohre *J* und *K* eingekittet. Die beiden Leitungen, an die kurz vorher die seitlichen Abzweigungen *L* und *M* angesetzt waren, vereinigten sich wieder, gabelten aber sich sofort zwecks einer besseren Trocknung des Stickstoffs in zwei Parallelleitungen. In jeder dieser Leitungen befanden sich die Chlorkalziumtürme  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$ , bzw.  $N_1'$ ,  $N_2'$  und  $N_3'$ , die  $P_2O_5$ -Gefäße *O* und *O'* und die mit Glaswolle gefüllten Rohre *P* und *P'*, um das Gas vom Staub zu befreien. Schon die Trocknung durch Chlorkalzium war so gut, daß das  $P_2O_5$  nicht angegriffen wurde. Um die Kupferdrahtnetze zu reduzieren, diente die Wasserstoffbombe *R*, die mit der Trocknungsvorrichtung, wie es aus der Fig. 2 ersichtlich ist, verbunden war, so daß auch während des Pulverns reduziert werden konnte. Wurden nämlich die inneren Leitungen durch die Klemmen *b* und *c* versperert, ebenso die Klemme *f* hinter dem Bleirohr *J* zugekehrt, so wurde das Verbrennungrohr *G* von Stickstoff durchströmt, während das Kupferdrahtnetz in dem Verbrennungrohr *H* durch Wasserstoff reduziert werden konnte, wobei die Abgase durch *M* ins Freie gelangten und nach Beendigung der Reduktion durch Öffnen der Klemme *b* von Stickstoff verdrängt wurden. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, konnte während des Pulverns durch eine entsprechende Schaltung das Kupfer im Verbrennungrohr *G* reduziert werden, wobei der Stickstoff im Rohr *H* vom Sauerstoff befreit wurde.

Die eine der beiden Gasleitungen führte von *P*, bzw. *P'* zu einem 24 cm langen, 17 cm breiten und 10 cm hohen Weißblechkasten, der vorn offen war und an dessen entgegengesetzter Wand der Stickstoff an drei Stellen eingeleitet wurde, so daß er die Luft aus dem Kasten verdrängte. In dem Boden dieses Kastens nahe an dieser Wand war ein Messingrohr eingelötet, das eine Überwurfmutter trug, durch die der eigentliche Apparat zur Herstellung des NaCl-Pulvers, der in Fig. 3

gezeichnet ist, mit dem Blechkasten verbunden wurde, indem die Überwurfmutter auf das Gewinde des Rohres  $R_1$  der Fig. 3 geschraubt wurde. Von  $P$ , bzw.  $P'$  wurde der Stickstoff, wie es die Fig. 4 zeigt, in den Pulverisierapparat eingeleitet, so daß er dann durch das Rohr  $R_1$  der Fig. 3 und das Messingrohr des Kastens in diesen und von dort ins Freie strömte.

Das Porzellanrohr wurde von seinem unteren Ende an in dem Kasten, also unter Stickstoff, zertrümmert, wobei das offene Ende im Kasten blieb und die NaCl-Kristalle durch das Messingrohr in dem Boden des Kastens in den Pulverisierapparat hineingebracht wurden. Es wurde darauf geachtet, daß möglichst wenig Rohrmaterial mit hineinkam. Wenn man die Größe dieser NaCl-Kristalle berücksichtigt, so ersieht man, daß der Einfluß der Luft auf das Natriumchlorid infolge dieser Arbeitsweise nur sehr gering sein konnte.

Die Pulverisiervorrichtung der Fig. 3 bestand aus den beiden Messingrohren  $A$  und  $B$  von etwa 7 cm Durchmesser, die ineinandergeschoben wurden, bis das Rohr mit dem aufgelöteten Ring  $C$  gegen den Rand des Rohres  $B$  anschlug. Die Fuge wurde mit Lot ausgefüllt; die beiden Rohre  $A$  und  $B$  wurden durch eine Ringklammer  $D$  zusammengehalten, indem die beiden halbkreisförmigen Teile der Klammer durch Flügelmuttern aneinandergespreßt wurden. Das Rohr  $B$ , das oben durch den Deckel  $E$  verschlossen war, enthielt das Mahlwerk  $F$  einer Kaffeemühle, das auf einem Ring  $G$  befestigt war, der genau in das Rohr  $B$  hineinpaßte und bis zu einem Anschlag  $H$  hineingeschoben werden konnte. Die Achse  $J$  wurde dabei durch ein enganschließendes Rohr  $K$  geführt, so daß dann die Kurbel  $L$  angeschraubt wurde. Mittels einer Stellvorrichtung  $M$  konnte das Mahlwerk auf verschieden feines Pulver eingestellt werden. Seitlich war in das Rohr  $B$  ein Rohr  $N$  von 5 cm Durchmesser hineingelötet, um den Raum über dem Mahlwerk zu vergrößern und zugleich zu ermöglichen, das zu grobe Pulver, das nicht durch das Sieb  $O$  hindurchgefallen war, durch das Rohr  $P$  nach Öffnen des Hahnes  $Q$  zurückzubefördern.  $R_1$  und  $R_2$  und ebenso  $R_3$  und  $R_4$  waren einander gegenüberliegende Fenster, die durch Zelluloidplättchen, die durch Kappen an die eingelöteten Messingrohre angepreßt wurden, verschlossen wurden, und dazu dienten, die Herstellung des Pulvers verfolgen zu können. Wie schon erwähnt worden ist, wurde der

Pulverisierapparat an der Stelle  $R_1$  mit Hilfe einer Überwurfmutter an den Blechkasten angeschlossen.

In dem Rohr  $A$ , das unten durch Anlöten des Deckels  $S$  verschlossen wurde, befanden sich die beiden Siebe  $O$  und  $T$  mit Maschenzahlen von 300 und 10000 auf 1 qcm.  $R_5$  und  $R_6$  sind Fenster zu demselben Zweck wie  $R_1$  und  $R_2$ . Die Stickstoffzuleitung erfolgte durch die 3 Messingrohre  $X$ , wie man es besser in der Fig. 4 erkennt, wo der Apparat in der zweiten Seitenansicht gezeichnet ist. Um nun zu verhindern, daß das NaCl-Pulver in den Druckschlauch  $a$ , durch den der Stickstoff zugeleitet wurde, gelangte, befanden sich in den in den Apparat eingelöteten Röhrchen  $X$  engere Röhren  $b$ , die unten durch ein feines aufgelötetes Sieb verschlossen waren, während sie oben etwas erweitert waren, so daß sie auf den äußeren Röhren auflagen und so dicht abschlossen. Diesen Stickstoffzuführungen gegenüber befanden sich, wie die Fig. 4 weiter zeigt und aus der auch die Arbeitsweise ersichtlich ist, zwei Messingrohre  $c$  und  $d$  mit den Hähnen  $e$  und  $f$ ; die beiden Rohre waren, falls die Pulverisiervorrichtung an den Blechkasten angeschlossen war, noch mit Kappen zugeschraubt. Schwierigkeiten bereitete das Hineinschaffen des Versuchspulvers in das Adsorptionsgefäß  $g$ . Aus leicht erklärlichen Gründen konnte kein Gummischlauch gebraucht werden, Tombakschlauch erwies sich nicht als beweglich genug. Schließlich wurde das Ziel so erreicht, daß 6—7 cm lange, dickwandige Messingrohre an einem Ende ausgebuchtet und am anderen Ende zugespitzt wurden, so daß die Enden ineinander paßten und, falls darüber ein Stück Druckschlauch gezogen wurde, sich wie in einem Kugelenk bewegten. Damit sich nicht die Enden der Röhrchen voneinander entfernten, wurde der Druckschlauch mit Drahtschlingen an die Röhrchen angepreßt.

Waren die NaCl-Kristalle aus dem Porzellanrohr in den Pulverisierapparat hineingebracht, so wurde die Überwurfmutter an der Stelle  $R_1$  der Fig. 3 gelöst und die Öffnung durch Zelloidplättchen und Kappe verschlossen, so daß der Stickstoff nur durch den Raum zwischen der Achse  $J$  und dem Messingrohr  $K$  entweichen konnte. Da jedoch dieser Zwischenraum eng war, so herrschte in dem Pulverisierapparat ein größerer Druck wie außen, von dem man sich durch das Auspuffen überzeugen konnte, falls man irgendeine Kappe losdrehte. Der

Apparat wurde 2 m in die Höhe gebracht, worauf der Schlauch aus den Messingröhrchen, die eine solche Lage hatten, daß das erweiterte Ende als Trichter nach oben, das zugespitzte nach unten zeigte, damit das Pulver leichter herunterfiel und mit dem Druckschlauch nicht in Berührung kam, mittels der Überwurfmutter *h* an dem Rohre *c* befestigt wurde. Auf das letzte Messingrohr *i* war ein weites Messingrohr *k* gelötet, das auf den Gummistopfen *l*, der zugleich für die Quecksilberdichtung des Schliffs (Fig. 6) bestimmt war, paßte und seitlich ein Rohr *m* trug, um Stickstoff einzuleiten. Bevor das Adsorptionsgefäß angesetzt wurde, wurde nach Öffnen des Hahnes *e* die Luft durch Stickstoff aus dem Rohrschlauch verdrängt und ebenso durch das Rohr *m* Stickstoff eingeleitet. Nachdem mit Hilfe eines Glasrohres das Adsorptionsgefäß mit Stickstoff gefüllt war, wurde es an das Messingrohr *k* mittels des Gummistopfens *l* angeschlossen. Das Adsorptionsgefäß *g*, das Messingrohr *k* und der Rohrschlauch, in dem in der Nähe des Rohres *k* ein längeres Messingrohr *n* eingefügt war, wurden durch Klammern festgehalten.

Wie nun die Herstellung des NaCl-Pulvers und die Füllung des Adsorptionsgefäßes vor sich geht, ist jetzt aus den Figg. 3 und 4 leicht ersichtlich. Es empfiehlt sich, das Rohr *c* und die Bohrung des Hahnes *e* möglichst groß zu wählen, um das Pulver leicht in das Gefäß *g* zu bringen. Ferner ist es vorteilhaft, dickwandige Messingrohre *A* und *B* zu verwenden, da man an das Rohr *A* klopfen muß, um das Pulver zum Fallen zu bringen und aus demselben Grunde die beiden Rohre wie auch den Deckel *S* durch Gewinde miteinander zu verbinden. Zum Schlusse mögen zwei weitere Verbesserungen, die sich beim Herstellen des Pulvers ergaben, angeführt werden. Eine Vereinfachung der Apparatur läßt sich so erreichen, daß man das Rohr *N* mit dem Rohr *P* und dem Hahn *Q* der Fig. 3 fortläßt und statt dessen die Achse *J* länger macht, so daß, falls man sie tiefer hinunter läßt, durch Umkehren des Apparates das für das Sieb *O* zu grobe Pulver durch die so entstandene Öffnung im Mahlwerk zurückbefördert wird. Die zweite Änderung verfolgt den Zweck, daß das durch das feine Sieb *T* gefallene Pulver nicht wieder in den Raum zwischen den Sieben *T* und *O* zurückgelangt, da der Apparat, um das Pulver in das Adsorptionsgefäß zu bringen, hin- und herbewegt werden muß. Eine Lösung ist in Fig. 5, die nur den unteren Teil der Apparatur zeigt, der

dem Rohre  $A$  entspricht, angegeben. Das für die Versuche zu feine Pulver wird in dem Raume unter dem Hahn  $f$  gesammelt.

War das Adsorptionsgefäß mit dem  $\text{NaCl}$ -Pulver gefüllt, so wurde das Ansatzrohr zwischen Schliff und dem weiteren Rohr des Adsorptionsgefäßes mit einem Glasrohr durch Stickstoff ausgeblasen, der Glasstab (vgl. nächsten Abschnitt) hineingesetzt, das Adsorptionsgefäß verschlossen, gewogen, an die Versuchsapparatur (vgl. nächsten Abschnitt) angesetzt und sofort evakuiert.

#### IV. Apparatur für die Adsorptionsversuche

##### 1. Beschreibung der Versuchsapparatur

Die Versuchsapparatur, der die volumenometrische Methode zugrunde lag, ist in Fig. 6 gezeichnet. Die Gesichtspunkte, die bei der Konstruktion zu beachten sind, sind in der Arbeit I beschrieben. Die in dieser Abhandlung benutzte Apparatur war ein weiterer Ausbau des in der oben erwähnten Arbeit veröffentlichten Apparates. Er besteht in der Hauptsache aus dem Adsorptionsgefäß  $A$  und der Meßvorrichtung  $B$ . Wie aus der Methode zur Herstellung des Versuchspulvers hervorgeht, mußte das Rohr  $r_4$  des Adsorptionsgefäßes zwischen dem Schliff  $s$  und dem weiteren Rohr  $A$  einen Durchmesser von 10 mm haben, um das Adsorptionsgefäß mit Pulver zu füllen. Da dieses Rohr wegen des Erhitzens des Pulvers nicht mit ihm gefüllt werden durfte, hätte es den toten Raum außerhalb des Versuchspulvers beträchtlich vergrößert und so die zu messende Druckdifferenz herabgesetzt. Deshalb wurde das Rohr  $r_4$  durch einen passenden Glasstab ausgefüllt, indem er in dem Rohre  $r_4$  durch zwei Glasansätze an seinem oberen Ende, die auf dem oberen Rande des Schliffes  $s_1$  auflagen, gehalten wurde. Ebenso wurde der Raum über dem Schliffe  $s_1$  durch ein durch Schleifen passend gemachtes Glasstück ausgefüllt.

Die Meßvorrichtung  $B$  setzte sich aus dem Meßrohr  $r_1$ , dem Rohre  $R$ , das eine Länge von 15 cm bei einem Durchmesser von 22 mm hatte und als Zusatzvolumen diente, und dem Meßrohr  $r_2$  zusammen. Die beiden Rohre  $r_1$  und  $R$  sind, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, an  $r_2$ , bzw. seine Verlängerung  $r_3$  angesetzt, um die Möglichkeit, daß durch das Heben des Quecksilberverschlusses  $Hg$  Luft in das Meßrohr  $r_1$  gelangte, möglichst gering zu machen. Die Rohre  $r_1$  und  $r_2$

hatten einen gleichen Durchmesser<sup>1)</sup> von etwa 10 mm und waren als zylindrisch ausgesucht. An das Rohr  $r_2$  war nach unten hin ein 1 m langes, starkwandiges Rohr  $r_3$  angeschmolzen; der Grund hierfür wird in dem nächsten Abschnitt bei der Beschreibung des Gangs eines Reversibilitätsversuchs hervorgehen. Oben konnte das Rohr  $r_2$  durch den Hahn  $h_1$  abgeschlossen werden und war durch eine Vakuumleitung mit der Vorpumpe verbunden.

An das Rohr  $r_1$  war das Kapillarrohr  $k_1$  angeschmolzen, das sich zu den kapillaren Quecksilberhähnen  $h_2$  und  $h_3$  gabelte. Durch den Hahn  $h_2$  konnte das Meßrohr  $r_1$  von dem Adsorptionsgefäß  $A$  abgeschlossen werden, das aus Supremaxglas bestand und durch den Schliff  $s_1$  an das Kapillarrohr  $k_2$  angesetzt wurde. Die Quecksilberdichtung des Schliffes  $s_1$  bestand aus einem Gummistopfen, der auf dem Ansatzrohr  $r_4$  des eigentlichen Adsorptionsgefäßes saß und auf dem ein Glasrohr, in das Quecksilber hineinkam, gesetzt wurde.

An den Hahn  $h_3$  schloß sich der Schliff  $s_2$  an, der ebenso wie der Schliff  $s_1$  mit Quecksilber abgedichtet war. Wie die Figur zeigt, war die Apparatur über eine Spirale  $a$  mit weiter Glasrohröffnung über den Quecksilberhahn  $h_4$  mit der Diffusionspumpe, über den Hahn  $h_5$  mit dem McLeod und über den Hahn  $h_6$  mit der Gasentwicklungsapparatur verbunden. Zwischen dem Hahn  $h_6$  und  $h_7$ , der das eigentliche Gasometer abschloß und das aus einer  $1\frac{1}{2}$  Liter fassenden Kochflasche bestand, zweigte die Leitung über den Hahn  $h_8$ , den Schliff  $s_3$  und den Hahn  $h_9$  zu dem Rohr  $r_5$  ab, das mit Wasser und anderen Flüssigkeiten gefüllt werden konnte. Vom Gasometer aus führte eine Gasleitung zur Entgasungsapparatur. Hier wurden die Verbindungen ebenso wie zum McLeod durch Bleirohre hergestellt, die in ihrer ganzen Länge außen mit Siegellack umgeben waren, um so sicher dicht zu halten.

Um die Temperatur konstant zu halten, wurde mit geringen Änderungen dieselbe Anordnung getroffen, wie sie in der Arbeit I beschrieben und auch aus der Fig. 6 ersichtlich ist. Hier wurde über das Kapillarrohr  $k_2$  ein  $2\frac{1}{2}$  cm weiter Schlauch gezogen. Er wurde durch Emporsaugen des Wassers mittels des Schlauches  $b$ , der in den anderen Schlauch mit Klebwachs eingekittet war und die Klemme  $c$  verschlossen

1) In der Fig. 6 hätten die Rohre  $r_1$  und  $r_3$  gleich dick gezeichnet werden müssen.

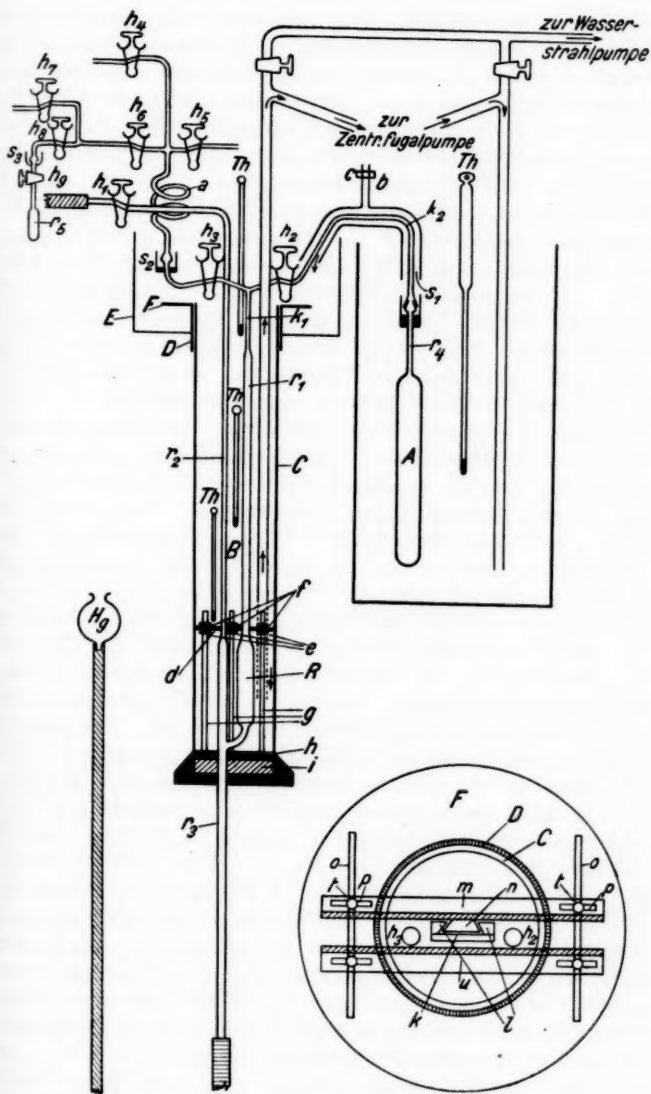


Fig. 6

Fig. 7

werden konnte, gefüllt. Um möglichst große Wassermengen mittels der Zentrifugalpumpe durch das Glasrohr  $C$  zu treiben, wurden parallel zu diesem Schlauch weitere Wasserleitungen gelegt. Die Konstanz der Temperatur wurde mit 4 mit  $Th$  bezeichneten Thermometern nachgeprüft. Der Wasserkessel und ebenso der elektrische Ofen zum Erhitzen des Kochsalzes wurden mit Hilfe eines Aufzuges gehoben, so daß dadurch die Gefahr ausgeschaltet war, daß durch Anstoßen an das Adsorptionsgefäß die Apparatur an irgendeiner Stelle sprang.

Der Druck in dem Meßrohr  $r_1$  wurde an einer Spiegelglas-skala abgelesen, die sich hinter den Rohren  $r_1$  und  $r_2$  befand. Sie war auf zwei Messingstreifen, die, um eine Durchbiegung zu vermeiden, weiter verstrebt waren, aufmontiert. Oben und unten waren an den Stirnflächen dieser Messingstreifen je ein rechtwinkliges Messingstück angeschraubt, die über die Skala griffen und sie so festhielten. Der obere Messingwinkel ist in Fig. 7 mit  $k$  bezeichnet. Dieses Messinggestell mit der Skala ruhte in einem U-förmig gebogenen Messingblech, das auf der Platte  $d$  (Figur 6) in Höhe des oberen Endes des Rohres  $R$  auflag und durch längliche Ausschnitte in dem Messingblech und in der Platte in beliebiger Stellung festgeschraubt werden konnte. Die Art dieser Befestigung wird gleich auf Grund der Fig. 7, nach der die obere Befestigung der Skala beschrieben wird, zu ersehen sein. Die Messingplatte  $d$ , die, um die Rohre  $r_1$  und  $r_2$  durchzuführen, entsprechend ausgeschnitten war, konnte mittels der Schrauben  $e$  und  $f$ , die auf den drei Messingstäben  $g$  saßen, verschieden hoch eingestellt werden. Die zylindrischen Stäbe  $g$  waren auf einer Messingplatte  $h$  befestigt, die auf den Korken  $i$ , der das Glasrohr  $C$  unten verschloß, aufgeschraubt war. Das Messingrohr  $D$ , auf das der Trichter  $E$  aufgelötet war und das auf das Glasrohr  $C$  aufgekittet wurde, trug eine ringförmige Messingscheibe  $F$ , die den Zweck hatte, mittels der in Fig. 7 beschriebenen Vorrichtung die Skala senkrecht einzustellen und sie in dieser Lage festzuhalten. Auf die Hinterseite der beiden Messingstreifen, die ein Durchbiegen der Skala verhindern sollten und die durch den rechteckigen Messingwinkel  $k$  verbunden sind, sind zwei schwalbenschwanzförmige Messingleisten  $l$  aufgenietet. In diese paßte eine entsprechend ausgeschnittene Platte  $n$ , die auf einem rechtwinkligen Messingstück  $m$  saß, das von oben in die Führungs-

leisten  $l$  hineingeschoben werden konnte, bis es auf der Messingplatte  $F$  auflag. In die Scheibe  $F$  und den Messingwinkel  $m$  sind, wie es aus der Figur zu ersehen ist, senkrecht zueinander stehende Ausschnitte  $o$  und  $p$  gemeißelt, so daß es möglich ist, die Skala senkrecht einzustellen und sie dann durch die Schrauben  $t$  festzuhalten. Die Ablesungen ergaben, falls die Apparatur luftleer war, nach Anbringen der Temperaturkorrektur denselben Druck wie das Institutsbarometer. Ebenso konnte das Meßrohr  $r_1$  mittels eines genau so auf der Platte  $F$  angebrachten Messingwinkels, an dem die Hähne  $h_2$  und  $h_3$  befestigt waren, senkrecht gestellt werden. Die Konstruktion der Apparatur war deshalb so ausgeführt worden, um beim Zerspringen eines Rohres den Apparat schnell abmontieren zu können. Die etwa  $2\frac{1}{2}$  m hohe Apparatur war mittels Klammern auf hohen Mannesmannröhren befestigt. Das Kapillarrohr  $k_2$  und das Adsorptionsgefäß  $A$  wurden von einem Brett getragen, das zwischen zwei Mannesmannröhren leicht auswechselbar angebracht war. Von einer Beschreibung der Befestigung, durch die es möglich war, das Glasrohr  $C$  senkrecht zu stellen, muß abgesehen werden, um die Fig. 6 nicht unübersichtlich zu machen.

## 2. Auskalibrieren der Apparatur

Vor dem Zusammenschmelzen der einzelnen Teile wurde das Meßrohr  $r_1$  durch Quecksilber bei einer Temperatur von  $18^\circ$  mit äußerster Sorgfalt auskalibriert, nachdem vorher auf das Rohr  $r_1$  Marken eingätzt waren. Mit Hilfe des Boyle'schen Gesetzes wurde das Volumen zwischen der höchsten Marke und den Hähnen  $h_2$  und  $h_3$  aus einer großen Reihe von Messungen bestimmt. Für das Auskalibrieren des Adsorptionsgefäßes  $A$  konnte das Boyle'sche Gesetz nicht angewandt werden, da das Volumen des Adsorptionsgefäßes im Verhältnis zu dem des Meßrohres zu groß war. Hier wurde so verfahren, daß das Versuchsgefäß beinahe vollständig mit einer ausgewogenen Quecksilbermenge gefüllt und dann der übrigebleibende Raum durch das Boyle'sche Gesetz gemessen wurde. Um das Quecksilber zu entgasen und die Luftblasen, die an der Glaswand saßen, zu entfernen, wurde die Apparatur evakuiert und das Quecksilber erwärmt. Da es jedoch schwer war, die Luftblasen im unteren Teil des Gefäßes, die immerhin unter einem Quecksilberdruck von 200–250 mm standen,

zu beseitigen, wurde das Quecksilber in 3—4 Portionen hineingebracht; nach jeder Füllung wurde das Adsorptionsgefäß an die Apparatur gesetzt und das Quecksilber entgast, wobei es gleichzeitig erwärmt wurde. Bei der nächsten Füllung wurde darauf geachtet, daß dieses Quecksilber sich mit dem schon vorhandenen möglichst wenig durchmischte. Weiter wurde das Volumen zwischen den Hähnen  $h_3$ ,  $h_4$ ,  $h_5$  und  $h_6$  und ebenso das Volumen des McLeod bestimmt, im letzteren Falle unter Zuhilfenahme des Volumens des Adsorptionsgefäßes. Eine Nachprüfung bzw. eine zweite Methode zur Bestimmung des Volumens des Adsorptionsgefäßes wird bei der Besprechung der Blindversuche angegeben werden.

### 3. Gang eines Versuches

Die Apparatur wurde evakuiert, der Hahn  $h_2$  geschlossen, eine gewünschte Gasmenge in das Meßrohr  $r_1$  hineingeleitet und darauf der Hahn  $h_3$  zuge dreht. Um die Meßgenauigkeit zu steigern, wurde die eingeleitete Gasmenge durch Heben der Quecksilberbirne  $Hg$  bei drei verschiedenen Volum en und somit drei verschiedenen Drucken bestimmt und aus diesen drei Messungen der Mittelwert gebildet. Sodann wurde der Hahn  $h_2$  geöffnet und gewartet, daß sich wieder Temperaturgleichgewicht einstellte. Die Adsorption konnte bei wachsendem Druck gemessen werden, indem das Volumen im Meßrohr  $r_1$  durch Heben des Quecksilberverschlusses  $Hg$  verkleinert wurde. Da bei den Kochsalzversuchen der tote Raum groß war — bei etwa 150 ccm Kochsalz betrug das tote Volumen zwischen den Pulverkörnern 90—100 ccm, so daß Einflüsse durch Kapillarräume nicht zu befürchten waren — unterschieden sich diese Druckwerte und somit die adsorbierten Mengen, die als Differenz der zugeführten und der nach der Adsorption noch vorhandenen Gas m en gen bestimmt wurden, nicht stark voneinander, so daß die Lage der Adsorptionsisothermen sich genauer zeichnen ließ.

Die Reversibilitätsversuche wurden so ausgeführt, daß der Quecksilberverschluß  $Hg$  so tief gestellt wurde, daß Druck und Volumen noch abgelesen werden konnten. Sodann wurde der Hahn  $h_2$  geschlossen, die Gasmenge dreimal bestimmt und das Rohr  $r_1$  evakuiert. Nach Schließen des Hahnes  $h_3$  und Öffnen von  $h_2$  wurde weiter genau so verfahren. Da aber

mit Abnahme des Druckes auch das zur Verfügung stehende Volumen im Meßrohr  $r_1$ , das die Menge des fortzunehmenden Gases faßte, immer kleiner wurde, so wurde der Versuch weiter durchgeführt, daß der Hahn  $h_1$  des Manometerrohres  $r_2$  geschlossen, die Vorvakuumpumpe in Betrieb gesetzt und durch langsames Öffnen des Hahnes  $h_1$  das Quecksilber im Manometerrohr  $r_2$  steigen gelassen wurde, worauf nach Evakuieren des Rohres  $r_2$  der Hahn  $h_1$  zugedreht wurde. Der Quecksilberverschluß  $Hg$  wurde nun so tief gestellt, daß der Quecksilbermeniskus etwas über der Abzweigstelle der Rohre  $R$  und  $r_3$  stand, so daß nun  $r_1$  und  $R$  mit Gas gefüllt waren. Wie jetzt ersichtlich ist, hatte das Rohr  $r_3$  den Zweck, zu verhüten, daß Luft eindrang, da das Ende des Rohres tiefer lag als die Quecksilberbirne, was zu befürchten gewesen wäre, wenn an die Stelle des Glasrohres ein Druckschlauch getreten wäre. Der Hahn  $h_2$  wurde geschlossen, die Quecksilberbirne  $Hg$  gehoben, Luft in das Manometerrohr  $r_2$  eingelassen, die Gasmenge in  $r_1$  festgestellt und dann abgepumpt, so daß nach Schließen des Hahnes  $h_3$  und Öffnen von  $h_2$  bei einem bedeutend tieferen Druck gemessen werden konnte. So war es leicht möglich, bis zu Drucken von 2 mm zu kommen. Wurde nun, wie gleich berichtet wird, noch das Volumen des Mc Leods zugenommen, so konnte man die Reversibilität bis zu einem beliebig geringen Druck prüfen, was bei einigen Versuchen durchgeführt wurde.

Diese Anordnung, die zur Ausführung der Reversibilitätsversuche getroffen war, diente zu zwei weiteren Zwecken. War im Gasometer der Gasdruck gering, so daß es unmöglich war, genügend große Gasmengen in das Meßrohr  $r_1$  hineinzubekommen, so mußte, wie es in der Arbeit I geschah, Quecksilber in das Gasometer hineingedrückt werden. Bei dieser Durchführung der Apparatur erübrigte es sich, weil hier nach derselben Methode wie aus dem Adsorptionsgefäße auch aus dem Gasometer das Gas in das Meßrohr gebracht werden konnte. Die dritte Anwendung wurde bei der Durchführung der Adsorptionsversuche mit Wasserdampf gemacht; über diese Methode wird zweckmäßig bei der Wiedergabe der  $H_2O$ -Versuche berichtet.

Außer zu dem Zwecke, die Höhe des Vakuums festzustellen, diente der McLeod dazu, um Adsorptions- und Reversibilitätsversuche bei geringen Drucken auszuführen. Das Meßvolumen war durch eine Marke im Meßrohr  $r_1$  und

die Hähne  $h_2$ ,  $h_4$  und  $h_6$  gegeben. Obwohl der Druck mit großer Genauigkeit beobachtet werden konnte, kamen bei der Höhe der Apparatur beträchtliche Temperaturunterschiede in Frage. Dieser Einfluß wurde dadurch zu vermindern gesucht, daß die Temperatur an vier Stellen gemessen und daraus bei Berücksichtigung der Größe der Volumina eine entsprechende Temperatur in Rechnung gesetzt wurde. Die Messungen bei diesen geringen Drucken waren langwierig, da längere Zeit gewartet werden mußte, bis sich infolge der Kapillarröhren der Druck ausgeglichen hatte.

#### 4. Adsorptionsgefäß

Da in der Arbeit I die Beobachtung gemacht wurde, daß das Adsorptionsgefäß beim Erhitzen, falls es luftleer war, von der Außenluft etwas zusammengepreßt wurde, sich nach langem Erhitzen aber ein Endvolumen einstellte, wurde das Gefäß auf  $650^\circ$  erhitzt, dabei gleichzeitig entgast und auf Dichtigkeit geprüft. Dabei wurde von einer Oberfläche von etwa 65 qcm eine Gasmenge von 1,5 ccm von  $0^\circ$  und 760 mm Druck abgegeben.

#### V. Darstellung der Gase

Die Apparatur zur Entwicklung der Gase war dieselbe wie in der Arbeit I, nur daß, wie schon berichtet wurde, die Quecksilberbirne des Gasometers fortfiel. Hervorgehoben soll noch werden, daß bei der Darstellung sämtlicher Gase kein Druckschlauch gebraucht wurde, sondern daß die Verbindungen durch Schliffe, bei dem Verbrennungsrohr durch Bleirohre, die ebenfalls mit Siegellack gedichtet waren, bestanden. Vor jeder Entwicklung wurde die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft und mit den zu entwickelnden Gasen gut durchspült, worauf dann das Gasometer gefüllt wurde. Die Trocknung wurde bei sämtlichen Gasen mit  $P_2O_5$  vorgenommen.

Die Gase wurden nach Moser, „Reindarstellung von Gasen“, gewonnen und gereinigt, so daß hier kurze Angaben genügen, welche der dort angegebenen Methoden verwandt wurde. Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Ammoniumsulfat, Wasserstoff durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Aluminium, Kohlendioxyd durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Natriumbikarbonatlösung, Kohlenoxyd durch Eintragen von Ameisensäure in konzentrierte

Schwefelsäure, Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumpermanganatkristallen, Stickoxyd durch Reduktion von Kaliumnitritlösung mit Jodwasserstoffsäure, Stickstoffoxydul durch Erhitzen eines Gemisches von Natron-Kalialpeter mit Ammonsulfat, Schwefeldioxyd durch Erwärmen von Kupfer mit konzentrierter Schwefelsäure, Methan durch Einwirkung von Chlormethyl, Äthan durch Einwirkung von Jodäthyl und Propan durch Einwirkung von n-Propyljodid auf Natriumamid, gelöst in flüssigem Ammoniak, gewonnen. Bemerkenswert mag noch werden, daß auch bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe die gesamte Apparatur vorher entgast wurde. Ebenso wurden, nachdem das Ammoniak, das aus Ammoniumchlorid und Kalziumchlorid bzw. Kaliumhydroxyd gewonnen wurde, verflüssigt war, die nicht kondensierten Fremdgase entfernt, ehe Chlormethyl, das aus Kaliumchlorid und Dimethylsulfat gewonnen wurde, nach dem Trocknen durch Chlorkalzium direkt in das in flüssigem Ammoniak gelöste Natriumamid geleitet wurde, bzw. das Äthyljodid oder n-Propyljodid hineintropfen gelassen wurde.

## VI. Blindversuche

Um das Auskalibrieren der Apparatur nachzuprüfen und um die Meßgenauigkeit festzustellen, wurden sowohl bei geringen Drucken wie auch bei höheren Blindversuch mit Stickstoff, d. h. Versuche, die genau so wie die eigentlichen Versuche ausgeführt wurden, nur daß kein Adsorbens vorhanden war, angestellt. Tab. 2 gibt einen Blindversuch bei geringen Drucken wieder.

Tabelle 2  
Blindversuch mit Stickstoff bei geringen Drucken

Nr.	Druck in mm	Neu ein- geleitete bzw. entnommene Gasmenge	Gesamte Gasmenge	Festgestellte Gasmenge	Differenz
1	0,0060	—	0,000544	0,000544	—
2	0,0110	0,008413	0,00896	0,00995	— 0,00099
3	0,1126	0,09221	0,10117	0,10228	— 0,00111
4	0,2614	0,13321	0,23438	0,23606	— 0,00168
Reversibilitätsversuch					
1	0,0958	0,15275	0,08163	0,08632	— 0,00469
2	0,0388	0,05277	0,02886	0,03487	— 0,00591

In der ersten Kolonne ist die Nummer der Meßreihe, in der zweiten der Druck in Millimetern Hg, in der dritten die neu eingeleitete bzw. entnommene Gasmenge, in der vierten die gesamte Gasmenge, in der fünften gleichsam die Gasmenge, die nicht adsorbiert worden war und die, da ja kein Adsorbens vorhanden war, mit den Werten der vierten Kolonne übereinstimmen mußte, angegeben. In der sechsten stehen die Differenzen zwischen den Werten der vierten und fünften Kolonne, die die Größe der Versuchsfehler angeben. Wie aus den Differenzen zu ersehen ist, ist ein systematischer Gang vorhanden, selbst bei den Reversibilitätsversuchen wird die Differenz größer. Ein ähnliches Verhalten zeigen drei weitere Blindversuche, nur mit dem Unterschied, daß mit jedem später angestellten Versuch die Differenzen kleiner werden. Deshalb ist der Schluß erlaubt, daß diese Zunahme durch die Gasabgabe der Wände verursacht wird. Wie aus der Tab. 2 zu ersehen ist, ist dieser Einfluß, der sich erst in den Kubikmillimetern geltend macht, gering, so daß eine Adsorption von einigen Promille gemessen werden kann.

Die erste Zeile der Tab. 2 ist auf folgende Weise gewonnen worden. Wurde die Apparatur, nachdem sie auf einen Druck kleiner als  $10^{-5}$  mm evakuiert war, abgeschlossen, so stieg der Druck infolge Gasabgabe der Wände erst schnell, später langsam an, was ebenfalls für die Erklärung spricht, daß der systematische Gang in der Tab. 2 durch die von den Glaswänden abgegebenen Gase hervorgerufen wurde. Deshalb wurde wiederholt Stickstoff in die Apparatur eingeleitet, worauf jedesmal entgast wurde. Beim letzten Einleiten wurde nur bis zu einem Druck von 0,006 mm evakuiert, um den Einfluß der Gasabgabe der Wände gering zu machen. Daß der systematische Gang in den Differenzen trotzdem sich zeigt, erklärt sich so, daß der Blindversuch der Tab. 2 in ungefähr 10 Stunden aufgenommen wurde.

Die Tab. 3 gibt einen Blindversuch bei hohen Drucken wieder, der am Schlusse der Arbeit aufgenommen wurde, um zu zeigen, wie groß die Meßgenauigkeit ist und um darzulegen, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das Erhitzen auf  $480^{\circ}$  sich nicht geändert hat. Ehe auf die Besprechung des Blindversuchs eingegangen wird, soll erwähnt werden, daß ein entsprechend ausgeführter Versuch am Anfang

Tabelle 3

Blindversuch mit Stickstoff bei hohen Drucken

1	2	3	4	5	6			9
					Festgestellte		Gasmenge	
Nr.	Druck in mm	Messungen in $r_1$	Eingeleitete Gasmenge	Gesamte Gasmenge	in $r_1$	im Adsorptionsgefäß	Gesamt	Differenz
1a	105,68	[33,681]	33,674	33,674	1,280	32,329	33,609	0,065
	107,92	[33,669]			0,601	33,014	33,615	0,059
	109,22	[33,673]			0,141	33,411	33,552	0,022
1b	105,83				1,282	32,375	33,657	0,017
	108,12				0,602	33,076	33,678	0,004
	109,57				0,141	33,519	33,660	0,014
2a	204,51	[32,841]	32,710	66,384	3,823	62,561	66,384	0,000
	208,55	[32,846]			2,526	63,799	66,325	0,059
	212,98	[32,865]			1,186	65,155	66,341	0,043
	216,02				0,278	66,083	66,361	0,023
2b	204,40				3,821	62,529	66,350	0,034
	208,44				2,524	63,765	66,289	0,095
	212,92				1,186	65,136	66,322	0,062
	215,81				0,278	66,019	66,297	0,087
3	297,26	[32,396]	32,114	98,498	7,501	90,939	98,440	0,058
	303,24	[32,385]			5,669	92,767	98,436	0,062
	309,47	[32,395]			3,748	94,673	98,431	0,067
	316				1,761	96,670	98,431	0,067
	320,44				0,412	98,027	98,439	0,059
4	389,54		30,554	129,052	9,829	119,169	128,998	0,054
	397,47	[30,967]			7,430	121,590	129,020	0,032
	405,54	[30,959]			4,911	124,060	128,971	0,081
	413,97	[30,972]			2,306	126,640	128,946	0,106
	419,85				0,540	128,436	128,976	0,076
5	469,49		29,478	158,530	14,906	143,624	158,530	0,000
	478,65				12,078	146,429	158,507	0,023
	488,32	[30,015]			9,130	149,389	158,519	0,011
	498,23	[30,026]			6,034	152,419	158,453	0,077
	508,75	[30,013]			2,834	155,631	158,465	0,065
	515,93				0,664	158,831	158,495	0,035
6a	564,83		35,898	194,428	21,607	172,789	194,396	0,032
	575,69				18,279	176,111	194,390	0,038
	587,1	[36,557]			14,814	179,600	194,414	0,014
	598,72	[36,570]			11,216	183,160	194,376	0,052
	611,09	[36,560]			7,401	186,940	194,341	0,087
	623,9				3,476	190,860	194,336	0,092
	632,53				0,814	193,500	194,314	0,114

Tabelle 3 (Fortsetzung)  
Blindversuch mit Stickstoff bei hohen Drucken

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Druck in mm	Mes- sungen in $r_1$	Ein- gelei- tete Gas- menge	Gesamte Gasmenge	Festgestellte in $r_1$	Adsorp- tionsgefäß i. Adorp- tionsgefäß	Gasmenge Gesamt	Differenz
6b	564,81				21,607	172,789	194,396	0,032
	575,62				18,277	176,090	194,367	0,061
	587,18				14,618	179,630	194,446	-0,018
	598,65				11,191	183,140	194,331	0,097
	611,23				7,402	186,980	194,382	0,046
	624,09				3,477	190,910	194,387	0,041
7	632,52				0,814	193,499	194,313	0,115
	652,26				29,182	199,539	228,721	0,104
	664,82				25,433	203,372	228,805	0,020
	677,37				21,506	207,215	228,721	0,104
	690,83	[35,200]	34,397	228,825	17,432	211,363	228,795	0,030
	704,65	35,218			13,172	215,560	228,732	0,093
	719,11	35,214			8,709	219,985	228,694	0,131
	729,72				5,506	223,230	228,736	0,089

## Reversibilitätsversuch

1	646,24	—	—	228,825	13,172	215,560	228,732	0,093
2	{597,3 568,25}	[31,007 31,011 31,032]	31,017	197,808	15,072	182,720	197,792	0,016
					23,945	173,833	197,778	0,030
3	{525,03 505,14}	[23,945 23,941 23,945]	23,944	173,864	13,248	160,610	173,858	0,006
					19,324	154,530	173,854	0,010
4	{476 457,91}	[19,324 19,316 19,323]	19,321	154,553	8,898	145,620	154,518	0,035
					14,539	140,080	154,619	-0,066
5	{375,16 360,37}	[35,217 35,220 35,213]	35,217	119,326	4,544	114,768	119,312	00,14
					9,093	110,240	119,333	-00,07

der Arbeit zeigte, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes richtig bestimmt war, da die Differenzen willkürlich um 0 schwankten.

Die Bezeichnung der Kolonnen 1, 2, 4, 5, 8 und 9 in Tab. 3 ist dieselbe wie die der Kolonnen 1—6 der Tab. 2; über die Kolonnen 3, 6 und 7 wird gleich die Rede sein. Die Differenzen in der letzten Kolonne zeigen einen systematischen Gang und weisen darauf hin, daß das Volumen des Adsorptions-

gefäßes etwas größer ist. Trägt man diese Differenzen als Ordinaten, die Drucke als Abszissen auf Koordinatenpapier ein und zieht durch diese Punkte eine Gerade, so gibt die Ordinate dieser Geraden bei 760 mm Druck die Größe an, um die das Volumen falsch bestimmt ist. Um diesen Wert hätte das Volumen des Adsorptionsgefäßes korrigiert werden müssen, falls dieser Blindversuch zu Anfang der Messungen angestellt worden wäre. Hierauf kann man eine Methode gründen, um große Volumina zu bestimmen, falls die Ausmessung nur mit kleinen erfolgen kann. Man rechnet einen Blindversuch mit einem angenäherten Volumen durch, trägt die Differenzen zwischen den eingeleiteten und festgestellten Gasmengen gegen den Druck graphisch dar, legt durch diese Punkte eine Gerade und liest die anzubringende Korrektur ab. Der systematische Gang in dem Blindversuch der Tab. 3 erklärt sich so, daß nach den Kochsalzversuchen die Apparatur gereinigt und die Hähne neu gefettet wurden, so daß sich das Volumen durch das Fetten etwas geändert haben kann; eine Kontraktion des Gefäßes hätte eine entgegengesetzte Korrektur bedingt. Die Kolonne 9 zeigt zugleich, mit welcher Genauigkeit sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes bestimmen läßt.

In Kolonne 3 sind die drei Messungen zur Bestimmung der eingeleiteten Gasmenge angegeben; die Werte stimmen gut überein und sind zugleich ein Beweis dafür, daß das Volumen des Meßrohres  $r_1$  gut auskalibriert ist, da das Boylesche Gesetz erfüllt ist. Um die eingeleitete Gasmenge zu erhalten, muß man von dem Mittelwert dieser drei Messungen die Gasmenge abziehen; die beim Hinüberdrücken des Gases in das Adsorptionsgefäß im Kapillarrohr  $k_1$  verblieben ist. Nun zeigt die Tabelle, daß diese abzuziehende Größe genau bestimmt werden kann, was auf folgende Weise festgestellt worden ist. Wie schon beschrieben worden ist, führt man die Messungen so durch, daß man durch Heben der Quecksilberbirne  $Hg$  die Quecksilberkuppe im Meßrohr  $r_1$  auf bestimmte Marken einstellt und den dazugehörenden Druck abliest. Ist die Quecksilberkuppe auf die höchste Marke im Meßrohr gebracht worden, so kann man die Messungen bei denselben Volumeneinstellungen noch einmal durchführen, wenn man die Quecksilberbirne  $Hg$  wieder senkt, wobei zugleich die Differenzen in den beiden Beobachtungsreihen ein Maß für die Meß-

genauigkeit sind. Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, ist dies bei den Versuchen 1, 2 und 6 durchgeführt worden. In der Kolonne 6 ist die im Meßrohr befindliche, in der Kolonne 7 die im Adsorptionsgefäß befindliche nicht adsorbierte Gasmenge angegeben. Die letzten Zahlen in jeder Meßreihe in der Kolonne 6 geben die Gasmenge an, die im Kapillarrohr verblieben ist und die, wie die Wiederholung in den Meßreihen 1, 2 und 6 zeigt, genau bestimmbar ist, da die Zahlen 0,141, 0,278 und 0,814 bei Wiederholung der Messung reproduzierbar sind. Nach diesen Ausführungen kann die eingeleitete Gasmenge genau bestimmt werden, so daß die Abweichungen entsprechender Messungen in den Beobachtungsreihen 1, 2 und 6 ein Maß für die Meßgenauigkeit sind. Die größte Abweichung beträgt in der 1. Meßreihe 0,063 ccm. Wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, ist die Meßgenauigkeit bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen größer.

Nach dem Blindversuch der Tab. 3 kann man für die Bestimmung der Meßgenauigkeit noch einen zweiten Weg einschlagen. Hat man den Blindversuch mit dem richtigen Volumen, das sich nach den Ausführungen in diesem Abschnitt gut bestimmen läßt, durchgerechnet, so werden die Differenzen regellos über und unter der Abszissenachse liegen, so daß die Meßgenauigkeit durch  $v_e - v$ , gegeben ist, wobei  $v_e$  die eingeleitete,  $v$ , die festgestellte Gasmenge ist. Bei einem Fehler in der Druckablesung wird der Unterschied zwischen  $v_e$ , das genau bestimmbar ist, und  $v$ , um so größer sein, je größer das Volumen des Adsorptionsgefäßes ist. Da aber das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes etwa  $2\frac{1}{2}$  mal so groß ist wie der tote Raum, falls das Adsorptionsgefäß mit NaCl gefüllt ist, so ist bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen auch die Meßgenauigkeit  $2\frac{1}{2}$  mal so groß wie sie in der Kolonne 9 des Blindversuchs zum Ausdruck kommt.

#### VII. Bestimmung des spezifischen Gewichts des Versuchspulvers

Ebenso wie eine exakte Bestimmung des Volumens des Adsorptionsgefäßes war eine sorgfältige Messung des spezifischen Gewichts des NaCl erforderlich, da bei einer Kochsalzmenge von 320,7297 g — wie diese Wägung wurden auch alle übrigen auf den luftleeren Raum reduziert — eine mangelhafte Bestimmung einen ansehnlichen Fehler in dem toten Volumen zur Folge hat. Es kam die Pyknometermethode

zur Anwendung. Im Interesse der Genauigkeit wurden Toluol, Xylol und Petroleum als Füllflüssigkeiten benutzt und verschiedene Pyknometer angewandt, um systematische Fehler zu vermeiden. Die Wägungen mit Wasser bzw. den Füllflüssigkeiten wurden vorgenommen, nachdem die gefüllten Pyknometer in einem Wasserbade auf eine Temperatur von  $18^{\circ}$  eingestellt waren. Da die Zimmertemperatur einige Grad unter  $18^{\circ}$  gehalten wurde, so zog sich die Flüssigkeit in die Kapillare hinein und verhinderte ein zu starkes Verdunsten. Daß dadurch bei den leichtflüchtigen Flüssigkeiten keine Fehler entstanden sind, geht daraus hervor, daß bei den Messungen vor Beginn der Adsorptionsversuche für das spezifische Gewicht von Toluol 0,8648, von Xylol 0,8609 und von Petroleum 0,81345 gefunden wurde, während nach Beendigung dieser Arbeit mit drei anderen Pyknometern das spezifische Gewicht von Toluol 0,86485, von Xylol 0,86096 und von Petroleum 0,81347 betrug.

Da es sich bei der Zertrümmerung des Porzellanrohres nicht ganz vermeiden ließ, daß einige Splitter des Porzellanrohres mit den NaCl-Kristallen in den Pulverisierapparat hineinkamen, wurde bei der spezifischen Gewichtsbestimmung dasselbe NaCl-Pulver benutzt, wie es in das Adsorptionsgefäß hineingefüllt wurde; nach Beendigung der Arbeit wurden einige Bestimmungen mit dem NaCl-Pulver aus dem Adsorptionsgefäße selbst gemacht.

Zur Feststellung des spezifischen Gewichts wurde das NaCl-Pulver in einer Porzellanschale erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen, dann in das Pyknometer hineingefüllt und gewogen. Darauf wurde so viel Füllflüssigkeit über das NaCl geschichtet, daß es gerade bedeckt war. Das Pyknometer wurde mit einer Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschalten eines Chlorkalziumturmes evakuiert und dabei gelinde erwärmt, um die Luftblasen zu entfernen, worauf es vollständig gefüllt, in einem Wasserbade auf  $18^{\circ}$  gebracht und dann gewogen wurde. Aus einer großen Anzahl von Versuchen wurde als Mittelwert für das spezifische Gewicht des NaCl-Pulvers I 2,1627, für das Pulver II 2,1631 gefunden.

#### VIII. Versuchsergebnisse

Wie in den vorhergehenden Ausführungen erwähnt wurde, sollte durch die Herstellung des NaCl-Pulvers unter Stickstoff

die Einwirkung des Sauerstoffs und Wasserdampfes auf das NaCl verhütet werden. Ein weiterer Grund ist im folgenden zu suchen. Bei der Adsorption von Gasen an Silber wurde das Ergebnis gefunden, daß die Gasbindung der Luft um so mehr abnahm, je länger das Silber erhitzt wurde. Weiter wurde die Luft zum Teil irreversibel gebunden, so daß man daraus schließen konnte, daß zu der Adsorption eine Chemosorption hinzutrat. Mit der Dauer des Erhitzens änderte sich das Verhältnis zwischen Adsorption und Chemosorption. Die Verhältnisse waren beim Silber deshalb unübersichtlich, weil das Silber an der Luft hergestellt und so dem Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff ausgesetzt war. So war es schwer auszusagen, worin die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit bestand. Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption von Stickstoff durch NaCl ebenso wie beim Silber reversibel ist — die Versuche haben diese Annahme bestätigt —, könnte die Oberfläche des NaCl-Pulvers durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur gasfrei erhalten werden, da das Pulver dem Einfluß von Wasserdampf und Sauerstoff nicht ausgesetzt war. Um nun festzustellen, worin die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit bestand und um so in das Wesen der Adsorption einzudringen, wurden die Versuche so ausgeführt, daß zuerst die Adsorptionsisothermen an bei Zimmertemperatur entgastem NaCl aufgenommen wurden. Sodann wurde das NaCl auf 480° erhitzt, worauf die Adsorption abermals gemessen wurde. Das NaCl-Pulver wurde nun weiteren Einwirkungen, wie abermaliges Erhitzen im Hochvakuum, Erhitzen in verschiedenen Gasen, Behandeln mit Wasserdampf, ausgesetzt, um dadurch Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit und somit in der Adsorption zu erzielen. Die Reihenfolge in der Adsorption der Gase wurde so gewählt, daß zuerst diejenigen Gase für die Adsorptionsversuche verwandt wurden, bei denen eine chemische Reaktion mit dem Kochsalz nicht zu erwarten war. Bemerkt werden mag schon hier, daß bei der Adsorption sämtlicher Gase Reversibilität gefunden wurde, daß also eine Absorption und Chemosorption nicht stattfand und daß somit NaCl ein geeignetes Adsorbens ist, um Fragen der Adsorption zu untersuchen.

Trotzdem das NaCl-Pulver unter Stickstoff hergestellt war, zeigte es sich beim Entgasen bei Zimmertemperatur, daß es anfangs schwer war, ein Vakuum in der Höhe von

10<sup>-5</sup> mm zu erhalten. Wurde die Apparatur von der Pumpe abgeschlossen, so nahm der Druck erst schnell und dann allmählich zu. Trennte man nach dem Evakuieren der Apparatur durch Schließen des Hahnes  $h_2$  das Adsorptionsgefäß vom McLeod, so wurde die Gasabgabe auch in dem Meßraum festgestellt, in dem kein NaCl-Pulver vorhanden war. Diese Gase bestanden hauptsächlich aus Wasserdampf. Da sich nämlich die Meßbereiche des Drucks an den einzelnen Marken des Mc Leods überdeckten, konnte man feststellen, ob kondensierbare Gase abgegeben wurden. Messungen, falls Stickstoff in der Apparatur vorhanden war, ergaben an den einzelnen Marken denselben Druck; dasselbe wurde an den übrigen 10 Gasen festgestellt. War jedoch Wasserdampf in der Apparatur anwesend, so war diese Übereinstimmung nicht vorhanden; die Ablesung an den oberen Marken des McLeod ergab einen geringeren Druck als an den unteren.

Da nun ein Erhitzen der Glaswandungen der Apparatur nicht möglich war, um den Wasserdampf zu entfernen, wurde tagelang entgast. Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß auch das NaCl-Pulver trotz seiner Herstellung unter Stickstoff Gase abgab. Dies ist so zu erklären, daß in dem NaCl Gase vorhanden waren, die aus den obersten Schichten zur Oberfläche wanderten und sich dort von der Oberfläche lösten.

#### 1. Adsorption von $N_2$ , $H_2$ , $CO_2$ , $CO$ , $O_2$ und $NO$ an nicht erhitztem NaCl

Wie schon erwähnt wurde, wurde die Adsorption von Stickstoff an nicht erhitztem NaCl an zwei Pulvern I und II festgestellt. Von den Versuchen an NaCl I soll nur einer mitgeteilt werden, der in Tab. 4 unter a angegeben ist, um zu zeigen, daß die Adsorption an beiden Pulvern dieselbe ist, trotzdem sie durch das Schmelzen in verschiedenartigen Porzellanröhren verschieden stark entgast und durch das Rohmaterial verschieden verunreinigt waren.

Die Stickstoffversuche an NaCl II sind in Tab. 4 unter b angeführt.

Die beiden ersten Zeilen geben zwei Messungen bei den Drucken 0,1941 und 0,3136 wieder. Aus ihnen ersieht man, daß die Adsorption nicht meßbar ist, sicherlich nicht einmal den tausendsten Teil der Oberfläche bedeckt. Stellt man





den I. und II. Stickstoffversuch unter b graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die in Fig. 8 mit I bezeichnet ist. Sie unterscheidet sich nur wenig von der Kurve, die man nach dem Stickstoffversuch unter a an dem NaCl-Pulver I zeichnen könnte. Von einer Eintragung der beobachteten Werte in Kurve I der Fig. 8 wurde abgesehen, da sie regellos um die durch sie gezogenen Kurven schwanken und in den Tabellen wiedergegeben sind. Die Kurven der Fig. 8 wurden so gewonnen, daß die adsorbierten Mengen gegen den Druck aufgetragen wurden, worauf durch diese Punkte die Adsorptionsisotherme gelegt wurde. Sie konnte durch den II. Versuch, der zur Kontrolle des I. Versuchs angestellt war, nachgeprüft werden. Außer bei den Gasen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  u.  $\text{C}_3\text{H}_8$  wurde sie durch die Reversibilitätsversuche bestätigt, so daß mitunter 3—4 Adsorptions- bzw. Reversibilitätsversuche immer dieselbe Kurve ergeben. Der Reversibilitätsversuch des I. Versuchs unter b wie auch der Versuch unter a weisen auf eine reine Adsorption des Stickstoffs hin.

Die Wasserstoffversuche sind in Tab. 4 unter c angegeben. Die beiden Versuche I und II bei geringen Drucken zeigen an, daß die Adsorption nicht meßbar ist; die mit R bezeichnete Zeile ist ein Reversibilitätsversuch. Der I. und II. Wasserstoffversuch führen zu derselben Kurve II der Fig. 8; nach dem Reversibilitätsversuch hat man es mit einer reinen Adsorption zu tun.

Die  $\text{CO}_2$ -Versuche sind in Tab. 4 unter d dargestellt. Wie die Messungen bei geringen Drucken zeigen, ist die Adsorption bei Drucken unter 1 mm, trotzdem sie bei 700 mm 23mal so groß ist wie beim Wasserstoff, nicht einwandfrei feststellbar. Die Adsorptionsisotherme, bei der des Raumes wegen die adsorbierten Mengen auf die Hälfte reduziert sind, ist in Fig. 8 als Kurve 3 gezeichnet und gegen die Abszissenachse schwach konkav gekrümmt. Daß diese Krümmung reell ist, geht aus dem II. Versuch hervor, der genau dieselbe Kurve ergibt. Der Reversibilitätsversuch beim II. Versuch wurde, wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, bis zu einem Druck von 0,082 mm geführt und zeigt eine reine Adsorption an. Um festzustellen, ob die Gasbindung mit der Zeit zunimmt, wurde beim II. Versuch die mit a bezeichnete Messung 9 Stunden später, die Messung b nach weiteren 10 und die mit c bezeichnete nach wiederum 16 weiteren Stunden an-

gestellt. Die Zahlen zeigen, daß keine weitere Adsorption stattfindet. Damit ist auch bewiesen, daß  $\text{CO}_2$  bei Zimmertemperatur nicht ins  $\text{NaCl}$  hineindiffundiert, trotzdem wegen der großen Oberfläche schon eine geringe Diffusion hätte gemessen werden können.

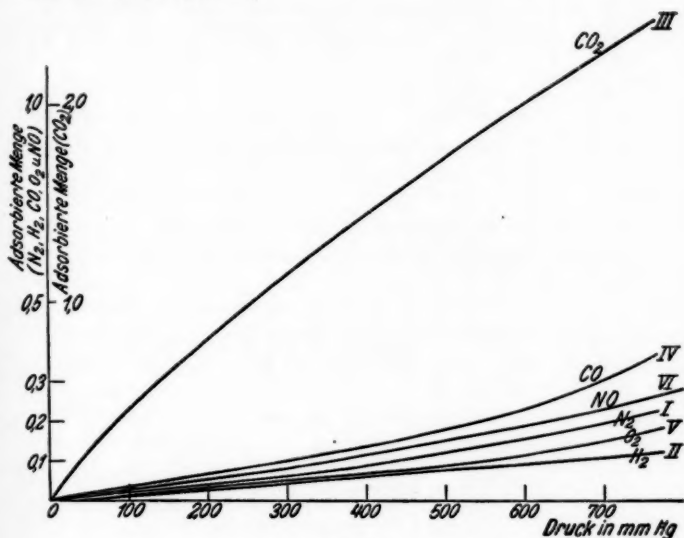


Fig. 8

Die Adsorptionsversuche von  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  sind in Tab. 5 dargestellt.

Bei allen drei Gasen ist die Adsorption bei geringen Drucken so klein, daß sie nicht gemessen werden konnte. Durch die mit dem Buchstaben c bezeichnete Messung wurde die vorhergehende nach 15 Stunden wiederholt. Man muß daraus schließen, daß Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht ins Innere hineindiffundiert; zu demselben Schluß führten die Messungen a und b beim Kohlenoxyd und d beim Sauerstoff, durch die die vorhergehenden Messungen nach einigen Stunden wiederholt wurden. Das Adsorptionsgleichgewicht stellte sich augenblicklich ein. Ein II.  $\text{NO}$ -Versuch mißlang, ergab aber, daß für eine bestimmte Zunahme des Druckes die adsorbierte Menge um denselben Betrag wie beim I. Versuch wuchs, so



daß sich eine Wiederholung erübrigte. Die Adsorptionsisotherme von CO ist in Fig. 8 mit IV, die von Sauerstoff mit V und die von NO mit VI bezeichnet. Auffällig ist die gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung bei der CO-Kurve.

**2. Adsorption von  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  und  $H_2$  an erhitztem NaCl.**  
**Erhitzen des NaCl in diesen Gasen mit nachfolgender**  
**Feststellung der Adsorption**

Die bisherigen Versuchsergebnisse zeigen, daß außer bei  $CO_2$  die Adsorption bei einer Versuchstemperatur von  $18^\circ$  bei den untersuchten Gasen gering ist. Da die Beobachtungen beim Entgasen bei Zimmertemperatur gezeigt hatten, daß das NaCl-Pulver Gase, wenn auch in geringer Menge, abgab, so war nicht der Verdacht von der Hand zu weisen, daß die Oberfläche trotz des Evakuierens bei Zimmertemperatur von Gasen noch bedeckt war oder daß aus dem Inneren des NaCl Gase an die Oberfläche wanderten und sie absättigten. Dieser Punkt wird im letzten Abschnitt der Abhandlung besprochen werden, wenn dort die Frage nach der Gasbeladung des Natriumchlorids erörtert wird.

Das NaCl-Pulver wurde im Adsorptionsgefäße erhitzt, wobei die freigewordenen Gasmengen gemessen wurden und der Teil der Gase, der sich im Meßrohr  $r_1$  und im McLeod befand, fortgepumpt wurde, so daß auf diese Weise durch Wiederholung dieses Verfahrens das NaCl entgast wurde. Das Erhitzen geschah in zwei Abschnitten. Bis  $270^\circ$  wurden 12,3 ccm abgegeben, wobei das Vakuum 0,0088 mm betrug. Als die Temperatur auf  $480^\circ$  gesteigert wurde, wurden weitere 7,7 ccm frei. Die Größe der Gasabgabe geht daraus hervor, daß innerhalb von 10 Minuten bei einer Temperatur von  $480^\circ$  der Druck von 0,260 mm auf 0,329 mm stieg. Von diesem Druck an wurde direkt entgast; die nun noch freiwerdende Gasmenge wurde nicht mehr gemessen, war aber gering. Nach stundenlangem Entgasen wurde die Heizung abgestellt, während die Pumpen bis zum Erkalten in Betrieb blieben. Um nun festzustellen, ob nach dem Erhitzen Gase aus dem Innern zur Oberfläche gewandert waren, wurde das NaCl-Pulver abermals erhitzt. Bis zu einer Temperatur von  $350^\circ$  war die Gasabgabe unmerklich und wuchs dann mit der Temperatur an, so daß bei  $480^\circ$  der Druck 0,395 mm, die abgegebene Gasmenge 0,25 ccm betrug. Bei der Feinheit des Pulvers kann

Tabelle 6

a		b					
Stickstoffversuch an erhitztem NaCl		Kohlendioxidversuche an erhitztem NaCl					
Druck	Ad- sorbierte Menge	Druck	Ad- sorbierte Menge	Druck	Ad- sorbierte Menge	Druck	Ad- sorbierte Menge
0,0442	— 0,00009	0,1842	— 0,00042	III. Versuch		IV. Versuch	
0,1491	— 0,00122	0,2799	— 0,00068	96,42	0,171	208,02	0,508
0,3261	— 0,00138	R 0,057	— 0,0033	99,31	0,225	213,96	0,440
R 0,0567	— 0,0013	I. Versuch		238,28	0,446	224,62	0,465
Ads. Versuch		62,43	0,130	244,96	0,466	232,5	0,448
91,65	0,010	64,32	0,117	257,37	0,489	Erhitzen	
94,24	0,016	66,2	0,159	265,9	0,532	211,99	— 0,126
97,33	0,017	214,54	0,368	393,48	0,670	217,97	— 0,107
247,92	0,053	231,74	0,396	410,83	0,742	236,91	— 0,127
268,21	0,041	239,52	0,422	440,89	0,842	385,55	0,240
277,38	0,061	430,56	0,701	463,37	0,837	402,53	0,296
429,77	0,156	458,33	0,769	479,03	0,877	432,2	0,365
471,47	0,172	517	0,868	553,34	0,979	454,03	0,386
512,91	0,131	534,64	0,893	601,27	1,085	469,33	0,431
581,01	0,150	581,99	0,966	658,8	1,210	Rev. Versuch	
647,75	0,184	632,23	1,103	691,89	1,268	420,33	0,332
710,45	0,220	692,73	1,229	715,17	1,341	385,4	0,262
739,01	0,225	745,08	1,304	V. Versuch		351,06	0,235
Rev. Versuch		Rev. Versuch				320,51	0,153
581,81	0,231	673,75	1,174			181,61	— 0,030
482,66	0,139	568,58	0,919			167,95	— 0,027
471,5	0,127	447,46	0,758				
452,91	0,122	372,3	0,595				
367,22	0,087	195,06	0,324				
199,85	0,012	100,76	0,173				
		99,22	0,154				
		II. Versuch					
		201,34	0,392				
		217,69	0,392				
		224,81	0,465				
		388,26	0,646				
		435,11	0,789				
		742,6	0,843				
		Rev. Versuch					
		388,31	0,638				
		388,21	0,651				

diese Gasmenge nur einige Prozent der Oberfläche bedecken. Die Stärke der Gasabgabe nahm mit der Dauer des Entgasens ab; in 17 Minuten stieg der Druck, als die Pumpen abgestellt

waren, von 0,0022 mm auf 0,045 mm. Trotzdem die Pumpen noch einige Stunden im Betrieb blieben, konnte kein höheres Vakuum als 0,001 mm erreicht werden. Wurde die Temperatur über 480° erhöht, so sank das Vakuum infolge stärkerer Gasabgabe. In der abgegebenen Gasmenge von 20 ccm waren außer den gewöhnlichen Gasen, wie  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2$ , ein größerer Betrag anderer Gase, etwa  $Cl_2$ , enthalten, wie aus den Messungen am McLeod infolge Einwirkung auf das Quecksilber und auf  $P_2O_5$  zu schließen war.

An diesem entgasten NaCl wurde ein Adsorptionsversuch mit Stickstoff durchgeführt, der in Tab. 6 unter a angegeben ist. Trotz der großen Gasabgabe ist eine Adsorption bei geringen Drucken nicht meßbar. Stellt man den Versuch bei größeren Drucken graphisch dar, so verläuft diese Adsorptionsisotherme ein klein wenig höher als die Kurve I der Fig. 8 an nicht erhitztem NaCl; bei 700 mm Druck ist der adsorbierte Betrag um 0,02 ccm größer, der Unterschied kann also auch durch Versuchsfehler erklärt werden. Nach diesem Versuch wurde das Adsorptionsgefäß auf einen Druck von 0,22 mm evakuiert und in den nächsten 24 Stunden die Druckänderungen beobachtet. Es wurde, wenn man die Schwankungen durch Temperatureinflüsse berücksichtigte, wie sich experimentell nachweisen ließ, keine Änderung gefunden, so daß keine Diffusion in das Innere stattfand.

Obwohl bei den Kohlendioxydversuchen infolge der Gasabgabe beim Erhitzen eine größere Adsorption als am nicht erhitzten NaCl erwartet wurde, wurde, entsprechend der Adsorption von Luft an Silber in der Abhandlung I, eine halb so große Adsorption beobachtet, wie es die Versuche I und II in Tab. 6 unter b und Kurve I in Fig. 9 zeigen. Um nun festzustellen, ob die Adsorption durch ein abermaliges Erhitzen im Vakuum noch mehr abnahm, wurde das Pulver auf eine Temperatur von 480° gebracht, wobei sich bei abgeschlossenem Hahn  $h_4$  ein Druck von 0,096 mm, der einer abgegebenen Gasmenge von 0,058 ccm entsprach, einstellte. Nach längerem Entgasen wurde der III. Versuch der Tab. 6 unter b aufgenommen, der in Fig. 9 als Kurve II gezeichnet ist, die sich nur wenig von der Kurve I unterscheidet. Sieht man von diesem geringen Unterschied ab, so kann man schließen, daß das NaCl-Pulver durch das Erhitzen einen Endzustand von bestimmter Oberflächenbeschaffenheit angenommen hat, der

sich durch weiteres Erhitzen nicht viel mehr ändert. Bemerkt soll noch werden, daß die Kurven I und II der Fig. 9 im Gegensatz zu der Kurve III der Fig. 8 gerade verlaufen.

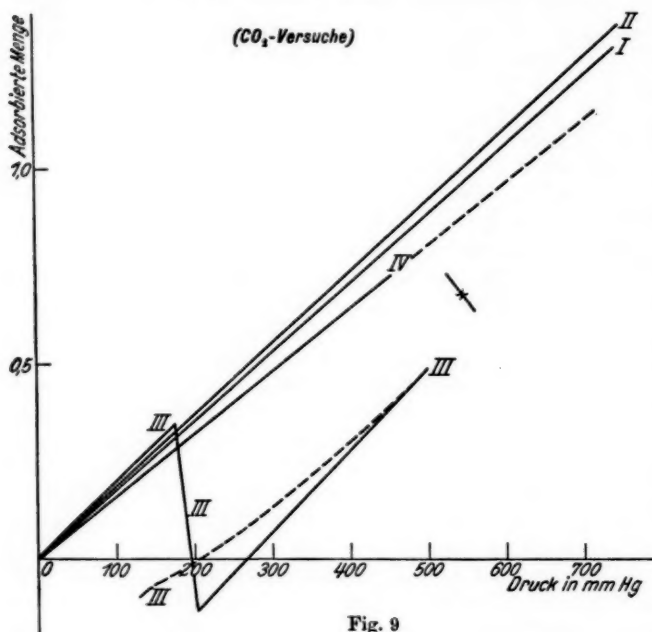


Fig. 9

Die Erklärung, daß die geringere Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf einer Verkleinerung der Oberfläche beruhte, ist unwahrscheinlich, da bei dem Stickstoffversuch fast dieselbe Adsorption gefunden wurde. Nach diesen Versuchen hängt die adsorbierte Menge nicht nur von der Größe der Oberfläche des Adsorbens, sondern auch von dem physikalischen Zustand der Oberfläche ab. Es galt nun, durch Versuche die Oberflächenbeschaffenheit des NaCl zu ändern und darauf die Adsorption festzustellen, um so aus diesem Beobachtungsmaterial Schlüsse über das Wesen der Adsorption zu ziehen. Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit wurden zuerst durch Erhitzen des Pulvers in verschiedenen Gasen, worüber zuerst berichtet werden soll, hervorzurufen versucht, später kam, wie in einem

der nächsten Abschnitte gezeigt wird, Behandeln mit Wasserdampf hinzu.

Das Erhitzen des NaCl-Pulvers in  $\text{CO}_2$  wurde so ausgeführt, daß eine bestimmte  $\text{CO}_2$ -Menge eingeleitet, die Adsorption bei diesem Druck, wie es aus dem ersten Teil des IV. Versuchs in Tab. 6 unter b ersichtlich ist, gemessen, das NaCl-Pulver in diesem Kohlendioxyd auf  $480^\circ$  erhitzt und dann erkalten gelassen wurde, worauf der Versuch weitergeführt wurde, wie es die Fortsetzung des IV. Versuchs zeigt. Durch das Erhitzen ist eine Gasmenge von 0,58 ccm freigeworden. Dieser Gaszuwachs kann nicht durch eine Undichtigkeit der Apparatur erklärt werden, wie sofort nach diesem Versuch festgestellt wurde. Am Schlusse dieser Arbeit ist das Erhitzen des Pulvers in  $\text{CO}_2$  noch einmal wiederholt worden, wobei die Gasabgabe sehr gering war. Der IV. Versuch ist in Fig. 9 als Kurve III gezeichnet. Man sieht, daß beim Fortführen des Versuchs der Anstieg der Adsorptionsisothermen größer ist, als bei Kurve I und II. Beim Reversibilitätsversuch zeigt die gestrichelte Kurve eine Irreversibilität an. Beide Abweichungen sprechen dafür, daß die Gasmenge von 0,58 ccm sich vom Natriumchlorid gelöst hatte, und daß es diese Gase waren, die stärker adsorbiert und schwerer abgegeben wurden.

Wurde nun das in  $\text{CO}_2$  erhitzte NaCl-Pulver bei Zimmertemperatur entgast und darauf der V. Versuch der Tab. 6 aufgenommen, der in Fig. 9 als Kurve IV dargestellt ist, so ergab sich, wie aus der Verlängerung der Kurve IV zu ersehen ist, eine etwas geringere Adsorption. Ob sie auf einer Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit oder durch die Irreversibilität beim IV. Versuch bedingt war, läßt sich schwer entscheiden.

Analoge Versuche wurden mit Sauerstoff angestellt, die in Tab. 7 unter a wiedergegeben sind. Der Versuch I wurde an dem NaCl-Pulver ausgeführt, das nach dem Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und nach der Aufstellung des V. Versuchs in Tab. 6 nur bei Zimmertemperatur entgast war. Ein Vergleich des I. Versuchs der Tab. 7 mit den  $\text{O}_2$ -Versuchen in Tab. 5 und der Kurve V in Fig. 8 zeigt, daß die Adsorption von  $\text{O}_2$  doppelt so groß ist. Wurde nun das NaCl-Pulver auf dieselbe Weise wie bei den Kohlendioxydversuchen im Sauerstoff erhitzt, so wurden 8,7 ccm  $\text{O}_2$  aufgenommen, wie es aus dem II. Versuch der Tab. 7 unter a ersichtlich ist. Nach dem Erkalten wurde der

Tabelle 7

a				b				c	
Sauerstoffversuche an erhitztem NaCl				Wasserstoffversuche an erhitztem NaCl				Stickstoffversuche an erhitztem NaCl	
Druck	Ad- sorbirte Menge	Druck	Ad- sorbirte Menge	Druck	Ad- sorbirte Menge	Druck	Ad- sorbirte Menge	Druck	Ad- sorbirte Menge
0,2453	+ 0,0109	Rev. Versuch (II. Versuch)		0,2332	- 0,00565	Fortsetzung des II. Versuches		I. Versuch	0,013
I. Versuch				I. Versuch					
115,74	0,055	619,65	8,947	122,93	0,029	426,18	5,852	196,49	0,013
121,62	0,056	534,47	8,883	129,31	0,014	440,93	5,851	206,65	- 0,005
125,51	0,095	472,96	8,891	133,59	0,035	574,59	5,910	213,68	0,009
290,85	0,116	424,9	8,872	301,89	0,110	598,57	5,922	399,57	0,046
312,72	0,102	241,27	8,758	324,46	0,121	624,83	5,931	427,04	0,100
328,47	0,132	230	8,765	341,34	0,083	685,4	5,974	449,03	0,066
339,64	0,153	124,28	8,691	353,1	0,085	720,28	5,958	464,28	0,099
476,12	0,203	118,05	8,720	454,58	0,127	745,21	5,948		
497,15	0,191	60,81	8,677	474,62	0,118			II. Versuch	
545,15	0,225	59,96	8,669	520,67	0,134	Rev. Versuch		A. 0,3074	0,00022
562,66	0,239	30,8	8,626	547,34	0,114	637,79	5,927	60,11	- 0,040
620,3	0,253	30,1	8,626	566,23	0,116	512,84	5,885	61	- 0,036
674,54	0,292	15,32	8,596	580,84	0,109	448,14	5,817	63	- 0,023
739,73	0,320	15,07	8,582	631,92	0,108	251,7	5,592	247,81	0,081
758,38	0,305	7,85	8,555	693,19	0,131	240,19	5,664	260,13	0,052
						129,82	5,563	273,49	0,036
								282,71	0,061

Erhitzen  
B. 248,025,542  
5,421763,8  
0,1088,559  
8,5767,75  
3,81Rev. Versuch  
0,266

659



Versuch fortgesetzt und ergab, daß der Anstieg seiner Adsorptionsisothermen etwas geringer war als der des Versuchs I. Der Reversibilitätsversuch, der bis zu einem Drucke von 0,063 mm durchgeführt wurde, zeigte, daß die Reversibilität größer war, als nach der Adsorptionsisothermen erwartet wurde, so daß von der gebundenen Gasmenge von 8,7 ccm etwa 0,1 ccm wieder frei wurde. Das Pulver wurde darauf bei Zimmertemperatur entgast und der Versuch III der Tab. 7 unter a aufgenommen, der im Verhältnis zu dem Versuch I eine geringere Adsorption zeigte. Der Unterschied in den adsorbierten Mengen bei diesen beiden Versuchen ist bei der geringen Adsorption nicht groß, so daß man nicht entscheiden kann, ob die geringere Adsorption des III. Versuchs gegenüber dem Versuch I dadurch bedingt ist, daß ein Teil der Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt war oder daß sich die Oberflächenbeschaffenheit des Pulvers geändert hat.

Die Wasserstoffversuche sind in Tab. 7 unter b angegeben. Nach dem III. Sauerstoffversuch der Tab. 7 wurde das Pulver nur bei Zimmertemperatur entgast und darauf der Versuch I der Tab. 7 unter b angestellt. Er wurde also an einem NaCl-Pulver durchgeführt, das 8,6 ccm Sauerstoff aufgenommen hatte, und ergab innerhalb der Meßfehler dieselbe Adsorption wie am nichterhitzten NaCl; bei 700 mm Druck statt 0,11 um 0,12 ccm. Nach diesem Versuch wurde das Pulver bei 480° entgast, wobei von den 8,6 ccm des gebundenen Sauerstoffs 1,6 ccm Gase frei wurden. Die Ablesungen am McLeod wiesen auf kondensierbare Gase hin. Vergleicht man die freigewordene Gasmenge von 1,6 ccm mit den 8,6 ccm des gebundenen Sauerstoffs, so sieht man, daß nur ein Bruchteil abgegeben wurde.

An dem so entgasten Kochsalzpulver wurde der II. Wasserstoffversuch der Tab. 7 aufgenommen, wie er unter II. Versuch A angegeben ist. Man sieht, daß die Adsorption trotz des Entgasens gering blieb. Beim Erhitzen in Wasserstoff wurden nach der Tabelle 5,7 ccm gebunden. Nach dem Erkalten wurde der Versuch fortgeführt, wobei ein größerer Anstieg der Adsorptionsisothermen wie sonst festgestellt wurde. Aus dem Reversibilitätsversuch kann man schließen, daß ein Teil von den 5,7 ccm des gebundenen Wasserstoffs wieder frei wurde. Nach diesem Versuch wurde das Pulver bei Zimmertemperatur entgast und darauf der III. Wasserstoffversuch angestellt, bei dem

die adsorbierte Gasmenge bei 700 mm Druck zu 0,10 ccm extrapoliert wurde. Abgesehen von dem II. Wasserstoffversuch der Tab. 7, bei dem die größere Adsorption und die zu große Reversibilität durch beim Erhitzen entstandene Gase bedingt sein kann, ändert sich die adsorbierte Gasmenge, trotzdem die Oberfläche des Pulvers den eben beschriebenen Einflüssen ausgesetzt war, nur wenig.

Zum Schlusse dieser Versuche wurde das NaCl-Pulver im Stickstoff erhitzt, da hier eine Reaktion unwahrscheinlich ist, so daß man beim Eintreten einer Gasbindung auf eine Lösung schließen konnte. Zuvor wurde das NaCl-Pulver nach dem III. Wasserstoffversuch bei Zimmertemperatur entgast und der I. Versuch der Tab. 7 unter c aufgenommen, um die Adsorption an dem in Wasserstoff erhitzten NaCl, das noch nicht bei 480° entgast war, festzustellen. Wie aus dem I. Stickstoffversuch der Tab. 7 zu ersehen ist, ist die Adsorption ungefähr dieselbe wie am nichterhitzten und erhitzten Natriumchlorid. Nach diesem Versuch wurde das Pulver erhitzt, um die Gasabgabe festzustellen und es zu entgasen. Bis 380° war die freigewordene Gasmenge gering, da sich bei einem Volumen von 590 ccm ein Druck von 0,073 mm einstellte. Bis zu dieser Temperatur war auch die Menge der kondensierbaren Gase klein. Bei Steigerung der Temperatur auf 480° konnte bei den Messungen am McLeod eine Kondensation von Wasserdampf beobachtet werden, der infolge Reaktion von  $H_2$  mit  $O_2$  oder den gebildeten Oxyden entstanden war. Der größte Druck am McLeod betrug 0,201 mm, während der Gesamtdruck von Gas und Wasserdampf, der am Meßrohr  $r_1$  abgelesen wurde, nicht viel größer war.

Aus dem II. Versuch, Teil A, der Tab. 7 unter c geht hervor, daß die Adsorption an dem so entgasten Pulver wieder ebenso groß ist, wie bei den anderen Stickstoffversuchen. Beim Erhitzen des NaCl in Stickstoff wurden weder Gase gebunden, noch frei, so daß dadurch gezeigt ist, daß Stickstoff auch bei 480° vom Natriumchlorid nicht gelöst wird. Die Fortführung des Adsorptionsversuches nach dem Erhitzen ergab dieselbe Adsorptionsisotherme wie bei den übrigen Stickstoffversuchen.

Stellt man die Versuche der Tab. 7 graphisch dar, so erhält man Kurven, wie sie in Fig. 8 als I, II, IV, V und VI gezeichnet

sind; aus diesem Grunde wurde von einer Darstellung abgesehen.

Überblickt man die Versuche dieses Abschnitts, so hat die Adsorption von  $\text{CO}_2$  durch das erste Erhitzen des  $\text{NaCl}$ -Pulvers abgenommen, änderte sich jedoch durch weiteres Erhitzen des  $\text{NaCl}$  nicht viel mehr. Bei den anderen Gasen, vor allem Stickstoff und Wasserstoff, sind die Änderungen in der Adsorption gering, trotzdem die Oberflächenbeschaffenheit durch das Erhitzen in den einzelnen Gasen starken Änderungen ausgesetzt war.

Schwierig ist es, zu entscheiden, ob die aufgenommenen  $\text{H}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Mengen gelöst oder chemisch gebunden sind. Soweit man aus diesen Versuchen schließen darf, scheint  $\text{O}_2$  sehr gering,  $\text{H}_2$  etwas mehr gelöst zu sein, während der größte Teil der Bindung dieser Gase auf eine chemische Reaktion zurückzuführen sein wird, worauf die Irreversibilität und die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  hinweist. Ob die chemische Reaktion von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  beim Erhitzen des Kochsalzes auf  $480^\circ$  mit dem Kochsalz selbst oder mit einer Verunreinigung etwa mit dem vorhandenen Kohlenstoff stattgefunden hat, darüber läßt sich schwer etwas sagen. Bei den  $\text{H}_2$ -Versuchen werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher, weil beim Erhitzen des Kochsalzes in  $\text{O}_2$  sich Oxyde gebildet haben können, mit denen der Wasserstoff nun reagieren kann. Aus diesen Versuchen ersieht man, welchen Einfluß die Luft beim Schmelzen eines Salzes haben kann, falls man nicht annimmt, daß bei den hier beschriebenen Versuchen die Gasbindung von  $\text{O}_2$  durch Kohle allein stattgefunden hat.

### 3. Adsorptionsversuche mit $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ und $\text{C}_3\text{H}_8$

Nach den bisherigen Untersuchungen ist die Adsorption von  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  wegen des tiefen Siedepunktes dieser Gase so gering, so daß die Meßfehler den Verlauf der Adsorptionsisothermen beträchtlich verändern können. {Die Messungen an diesen Gasen eignen sich deshalb nicht recht zur quantitativen Prüfung einer Theorie. So wurde bei den Stickstoff- und Wasserstoffversuchen des vorigen Abschnitts ein Verlauf bei den einzelnen Adsorptionsisothermen gefunden, der nur wenig voneinander abwich; der Unterschied kann statt auf eine Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit mit dem

gleichen Recht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Vergleicht man die Adsorption zweier Gase in bezug auf den Siedepunkt miteinander, so spielt bei den bisher untersuchten Gasen der individuelle Charakter des Gases eine Rolle.

Da nun die Kohlenwasserstoffe ein gleiches chemisches Verhalten zeigen, weiter ihre Siedepunkte weit auseinanderliegen, wurden in der Hoffnung, daß sich hier leichter eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf den Siedepunkt zeigen würde, die Adsorptionskurven von Methan, Äthan und Propan aufgenommen. Wie schon in dem Abschnitt „Herstellung der Gase“ erwähnt worden war, wurde bei ihrer Darstellung auf Reinheit große Sorgfalt gelegt. Das Kochsalzpulver wurde vor den Versuchen bei 480° entgast, wobei festgestellt wurde, daß die abgegebene Gasmenge gering war, ein Beweis dafür, daß Stickstoff auf das NaCl nicht beim Erhitzen eingewirkt hat.

Die Versuche an  $\text{CH}_4$  sind in der Tab. 8 unter a und in Fig. 10 als Kurve I dargestellt, auf der sowohl die Adsorptions-, wie auch die Reversibilitätswerte von Versuch I und II liegen. Die Messungen beim I. Versuch, die mit dem Buchstaben a versehen sind, sind 15 Stunden später, die mit b bezeichneten beim II. Versuch 44 Stunden später als die vorhergehenden Messungen gemacht worden. Sie zeigen, daß sich sowohl beim Adsorptions-, wie auch Reversibilitätsversuch das Gleichgewicht sofort eingestellt hat, und daß keine Diffusion von  $\text{CH}_4$  in das Natriumchlorid stattfindet.

Die beiden  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Versuche sind in Tab. 8 unter b und in Fig. 10 als Kurve II angegeben. Die Reversibilitätskurve fällt mit der Adsorptionsisothermen zusammen. Die mit c bezeichneten Messungen sind  $1\frac{1}{3}$  Stunden, die mit d bezeichneten 50 Minuten später als die vorhergehenden Reihen wiederholt worden. Vergleicht man die Kurve I des Methans mit der Kurve II des Äthans, so findet man, daß die Kurven bis zu einem Druck von 300 mm zusammenfallen und dann divergieren, indem die Adsorption des Äthans zunimmt. Analog zu diesen Versuchen war nun zu erwarten, daß die Propankurve anfangs mit diesen Kurven zusammenfallen und dann rascher ansteigen würde. Diese Vermutung bestätigte sich, wie man es aus den beiden Propanversuchen in Tab. 8 unter c und aus Fig. 10 als Kurve III ersieht. In dem Druckbereich bis etwa 200 mm ist noch eine zweite Tatsache auffällig. Anstatt daß

die adsorbierte Gasmenge in der Reihenfolge von Methan, Äthan und Propan in diesem Druckbereich wächst, nimmt sie, wie jedesmal beide Versuche bei den einzelnen Gasen zeigen, ab. Daß dies nicht auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, geht aus den Wiederholungen der vorhergehenden Messungen beim II. Versuch von Propan, die mit f bezeichnet sind, hervor;

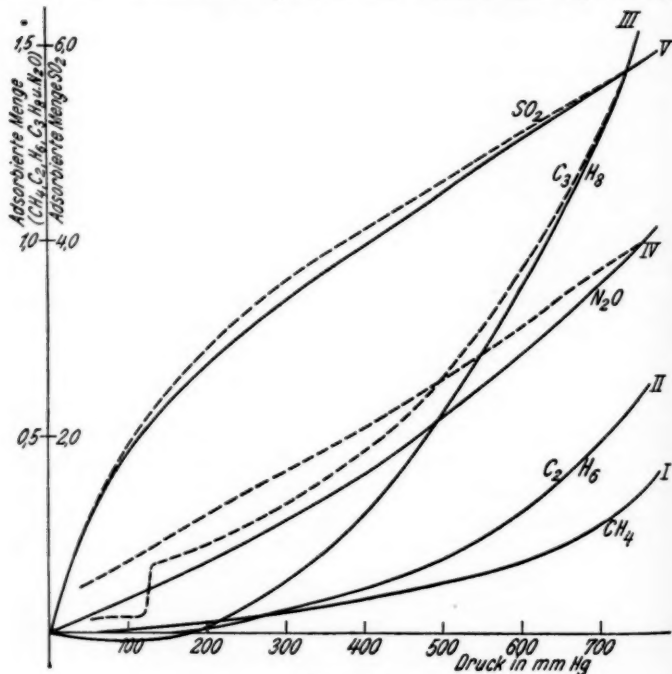


Fig. 10

der adsorbierte Betrag bleibt derselbe wie bei den ersten Zeilen. Da der tote Raum innerhalb des NaCl-Pulvers etwa  $\frac{2}{3}$  des Volumens des Natriumchlorids selbst beträgt, kommen zur Erklärung dieses Verlaufs Kapillarerscheinungen selbst bei der Größe des  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Moleküls nicht in Betracht.

Die bisherigen Untersuchungen wurden so ausgeführt, als ob die angewandten Gase auf das Fett nicht einwirkten. Ein Adsorptionsversuch mit Pentan ergab nun die Notwendigkeit,

die Kohlenwasserstoffe auf ihre Löslichkeit in Ramsayfett, das für die Hähne benutzt wurde, zu untersuchen, was sich leider direkt nicht mehr durchführen ließ, da diese Gase nicht mehr zur Verfügung standen. Bei  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , deren Adsorptionsversuche im nächsten Abschnitt beschrieben werden, wurde der Einfluß so festgestellt, daß das Gas in das Meßrohr  $r_1$  eingeleitet und der Gang der Quecksilberkuppe beobachtet wurde, die hätte steigen müssen, falls das Fett das Gas löste, da man annehmen kann, daß wegen der Zähigkeit des Fettes die Aufnahme des Gases nicht augenblicklich erfolgen wird. Bei beiden Gasen wurde eine Druckabnahme nicht festgestellt.

Da es möglich ist, auf Grund der Versuchsführung, wie sie in dem Abschnitt „Gang eines Versuches“ angegeben ist, zu zeigen, daß der Einfluß der Löslichkeit der Gase im Ramsayfett auf die Adsorption gering ist, wurde in dieser Arbeit davon abgesehen, mit Hilfe einer Methode, die gleich beschrieben wird, die Löslichkeit der hier benutzten Gase im Ramsayfett eingehend zu untersuchen, da zu diesem Zwecke die Gase hätten hergestellt werden müssen. Die Frage soll deshalb in einer der nächsten Arbeiten auf folgende Weise geprüft werden: In das Meßrohr  $r_1$  wird eine so große Gasmenge eingeleitet, daß, falls man sie durch Heben der Quecksilberbirne auf Atmosphärendruck zusammendrückt, das Volumen gerade noch ablesbar ist. Nachdem das Gas die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, wird Druck und Volumen abgelesen. Verkleinert man durch Heben der Quecksilberbirne das Volumen mehrmals hintereinander und liest jedesmal den Druck ab, bis man Atmosphärendruck erreicht hat, so wird das Gas vom Fett nicht adsorbiert, falls nach den Messungen das Boylesche Gesetz erfüllt ist; zeigen sich systematische Abweichungen, so wird man auf Absorption schließen. Vergrößert man darauf das Volumen, indem man die Quecksilberbirne wieder senkt, so wird man feststellen können, in welchem Maße das Gas vom Fett wieder abgegeben wird. Aus diesen beiden Meßreihen wird man wahrscheinlich eine Korrektur für die Adsorptionsisotherme berechnen können.

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich aus den Volumenbestimmungen im Meßrohr  $r_1$  die Frage entscheiden, ob ein Gas vom Ramsayfett absorbiert wird und die Fehler abschätzen, die durch die Absorption auf den Verlauf der Adsorptionsiso-

Tabelle 8

a		b		c		d		e	
Methanversuch an erhitztem NaCl	Ad- sorbier- Menge	Äthanversuch an erhitztem NaCl	Ad- sorbier- Menge	Propanversuch an erhitztem NaCl	Ad- sorbier- Menge	Stickoxydulversuch an erhitztem NaCl	Ad- sorbier- Menge	Schwefeldioxydversuch an erhitztem NaCl	Ad- sorbier- Menge
0,2943 R 0,0545	0,00122 - 0,00211	0,2441 R 0,0434	0,0045 0,00134	0,1203 0,2851 R 0,0629	- 0,00042 - 0,00086 - 0,0051	0,1089 0,2884 R 0,0742	- 0,00185 - 0,00033 - 0,00284	0,1152 0,2413 R 0,1046	0,0343 0,0591 0,0370
I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch	
101,29	- 0,018	81,87	- 0,016	61,3	- 0,030	75,17	0,045	63,51	1,365
102,68	0,003	83,21	- 0,027	62,05	- 0,005	76,26	0,053	64,36	1,381
106,13	0,015	86	- 0,017	64,19	- 0,004	78,71	0,076	66,2	1,427
313,12	0,090	303,77	0,023	239,25	0,079	313,35	0,288	232,41	2,945
328,57	0,065	326,34	0,050	250,81	0,083	327,81	0,291	242,93	3,055
345,22	0,074	343,14	0,026	263,32	0,128	343,61	0,316	254,6	3,147
357,13	0,076	354,71	0,060	272,25	0,147	360,8	0,355	262,77	3,220
484,75	0,132	502,35	0,136	421,79	0,332	373,01	0,384	408,98	3,946
506,09	0,128	524,03	0,198	431,66	0,350	496,13	0,549	436,95	4,105
554,97	0,174	574,32	0,284	451,25	0,406	517,72	0,582	457,14	4,269
603,33	0,176	623,97	0,338	472,63	0,506	567,38	0,675	479,52	4,271
665,14	0,190	638,57	0,376	496,36	0,536	616,37	0,732	495,32	4,463
723,25	0,242	694,15	0,461	512,95	0,603	626,46	0,793	566,52	4,759
756,3	0,296	725,59	0,554	575,79	0,795	656,62	0,846	614,36	5,051
767,02	0,284	760,59	0,602	599,37	0,895	689,87	0,870	671,49	5,401
Rev. Versuch		c) 638,6	0,372	625,28	0,961	713,48	0,892	704,43	5,562
639,41	0,191	c) 693,94	0,491	653,4	1,072	731,64	0,944	727,52	5,713
582,05	0,188	c) 725,63	0,543	684,12	1,223	750,23	0,987	566,17	4,816
495,57	0,158	c) 760,43	0,615	718,26	1,310	645,01	0,828	h) 565,82	4,872
308,76	0,066	Rev. Versuch		742,34	1,402	g) 645,1	0,820	h) 613,77	5,137
294,4	0,066	678,08	0,446	Rev. Versuch		g) 750,22	0,989	h) 670,85	5,489
159,39	- 0,003	616,37	0,266	637,48	1,071			h) 703,79	5,643
151,41	0,032	535,84	0,256					h) 727,07	5,769
a) 159,43	- 0,012	478,68	0,209	568,94	0,704	Rev. Versuch	Rev. Versuch	Rev. Versuch	Rev. Versuch
151,45	0,028	436,25	0,136	495,25	0,569	579,94	0,717	640,81	5,325

a) 159,43  
a) 151,45

Rev. Versuch  
640,81  
640,81

Rev. Versuch  
640,81  
640,81

a) 159,43 a) 151,45	II. Versuch — 0,012 — 0,028	478,58 436,25 388,81 225,25 208,16 111,31 108,16	0,509 0,136 0,064 — 0,005 — 0,036 — 0,063 — 0,059	508,04 495,25 454,18 277,92 252,25 137,62 130,89	0,754 0,599 0,487 0,293 0,279 0,163 0,173	Rev. Versuch 640,81 554,97 506,7 444,7 280,37 268,01 149,03 142,1 77,56 76,51 75,52 76,73 77,87 78,97 40,81 40,21 40,21	Rev. Versuch 5,325 4,828 4,663 4,297 3,648 3,552 2,349 2,310 1,634 1,610 1,594 1,436 1,441 1,456 1,002 1,002 1,002	b) 727,07 5,769	
238,05 249,69 262,43 271,45 454,05 497,92 523,23 541,18 443,24 453,91 497,58 523,09	II. Versuch 0,042 0,051 0,036 0,039 0,084 0,121 0,127 0,137 0,120 0,106 0,167 0,144	65,9 66,95 69,14 277,7 291,11 305,82 316,28 277,63 291,24 306 316,36 441,92 461,11 505,53 531,09 595,24 647,02 708,88 744,72 762,42	— 0,012 — 0,022 — 0,008 — 0,003 0,016 0,028 0,040 0,006 — 0,002 0,007 0,032 0,109 0,144 0,200 0,224 0,310 0,305 0,532 0,563 0,610	55,65 56,34 55,73 56,47 58,27 248,13 259,69 273,05 282,37 413,87 432,51 453,2 475,78 491,64 534,33 580,34 666,82 689,15	— 0,044 — 0,022 — 0,054 — 0,039 — 0,020 0,019 0,095 0,077 0,089 0,308 0,375 0,429 0,493 0,562 0,643 0,786 1,088 1,174	II. Versuch 209,75 220,07 231,29 239,16 417,95 436,95 457,94 481,21 497,61	0,217 0,206 0,202 0,216 0,389 0,430 0,473 0,477 0,505	II. Versuch 191,98 201,19 207,57 354,4 370,09 387,39 406,47 419,78 354,25 353,87 369,46 386,86 405,79 419,3 353,67	2,669 2,741 2,810 3,653 3,749 3,849 3,934 4,022 3,679 3,731 3,838 3,921 4,020 4,083 3,761
676,33 581,43 529,69 463 286,56 259,99	Rev. Versuch 0,473 0,278 0,264 0,184 0,066 0,067	606,21 534,33	Rev. Versuch 0,916 0,643	407,53	0,492	Rev. Versuch 407,53	0,492	Rev. Versuch 407,53	0,492

thermen hervorgerufen wurden. Aus dem Blindversuch der Tab. 3 geht aus der Kolonne 3 hervor, daß die eingeleitete Gasmenge durch dreimaliges Bestimmen von Volumen und Druck festgestellt wurde. Da dabei das Volumen verkleinert wurde, war dadurch die eben beschriebene Methode angewandt worden. Die 3. Kolonne des Blindversuchs der Tab. 3 zeigt deutlich, daß die Werte willkürlich schwanken, daß also Stickstoff vom Fett nicht absorbiert wird. Auf dieselbe Weise wurde auf Grund der Volumenbestimmungen festgestellt, daß die Absorption von  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$  und  $CH_4$ , falls sie überhaupt vorhanden ist, so gering ist, daß sie auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen keinen Einfluß hat. Bei  $CO$  und  $N_2O$  sprechen die Volumenbestimmungen für eine Löslichkeit dieser Gase im Ramsayfett. Daß sie aber gering ist, geht daraus hervor, daß der systematische Gang in den Volumenbestimmungen nicht bei allen Messungen in Erscheinung tritt, sondern durch die Ablesefehler verdeckt wird. Etwas größer ist die Absorption von  $CO_2$ , wobei jedoch der systematische Gang bei den meisten Bestimmungen innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Nur bei  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  und  $SO_2$  verlaufen die Adsorptionsisothermen, die man bei Anwendung der Korrektur erhalten würde, etwas höher als die Kurven II, III und V der Fig. 10. Bei der großen Adsorption dieser Gase ist die prozentuale Änderung nur sehr gering. Aus der Reproduzierbarkeit der Versuche bei den einzelnen Gasen kann man schließen, daß das Ramsayfett die absorbierten Gase wieder abgibt.

Nach diesen Ausführungen wird der eigenartige Verlauf der Adsorption von  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$  in dem Druckbereich bis zu etwa 200 mm durch die verschieden starke Absorption durch das Ramsayfett verursacht. Daß die gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung der Adsorptionsisothermen nicht allein auf die Absorption der Kohlenwasserstoffe durch das Fett zurückzuführen, sondern in einer Eigenschaft der Kohlenwasserstoffmoleküle zu suchen ist, zeigen die Adsorptionsversuche bei geringen Drucken, wie sie in den ersten Zeilen am Kopfe der Tab. 8 angegeben sind. Hier kann die Löslichkeit der Gase im Ramsayfett keine Rolle gespielt haben, da das Meßvolumen etwa 6mal so groß ist wie das tote Volumen im Adsorptionsgefäße, die Druckänderungen, die eintreten, wenn das Gas aus dem Meßvolumen in das Adsorptionsgefäß eingelassen wird, nur gering sind. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die

Adsorptionsversuche bei geringen Drucken am  $\text{SO}_2$ , die im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Trotzdem  $\text{SO}_2$  vom Fett ebenso stark absorbiert wird wie  $\text{C}_3\text{H}_8$ , so war bei  $\text{SO}_2$  bei geringen Drucken eine Adsorption gut meßbar; die geringe Adsorption der Kohlenwasserstoffe bei Drucken bis etwa 200 mm ist demnach reell.

Nach der Kurve III der Fig. 10 verläuft die gestrichelt gezeichnete Reversibilitätskurve beim Propan über der Adsorptionsisothermen; demnach scheint ein Teil des Gases irreversibel gebunden zu sein. Die Irreversibilität geht jedoch stark zurück, wie es die mit e bezeichnete Messung des I. Propanversuchs zeigt, durch die die vorhergehende Messung  $1\frac{1}{2}$  Stdn. später wiederholt wurde, dies ist auch an der gestrichelt gezeichneten Irreversibilitätskurve IV der Fig. 10 zu sehen. Diese geringe Irreversibilität wird zum Teil wahrscheinlich auf eine Löslichkeit im Fett zurückzuführen sein, da sie bei Gasen auftritt, die vom Fett gelöst werden, jedoch müssen noch andere Faktoren eine Rolle spielen, da eine Irreversibilität bei  $\text{CO}_2$  nicht beobachtet wurde.

#### Adsorptionsversuche mit $\text{N}_2\text{O}$ und $\text{SO}_2$

Um die Adsorptionsisothermen von  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  zu ergänzen, wurden Versuche mit  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  angestellt, da hier wegen des hohen Siedepunktes eine größere Adsorption erwartet werden konnte. Das  $\text{NaCl}$ -Pulver wurde nach den Versuchen mit den Kohlenwasserstoffen bei  $480^\circ$  entgast, wobei eine sehr geringe Gasmenge, die kaum 1 Proz. der Oberfläche bedecken konnte, abgegeben wurde. Die Versuche mit  $\text{N}_2\text{O}$  gibt Tab. 8 unter d und Kurve IV in Fig. 10 wieder. Eine Adsorption bei geringen Drucken ist nicht meßbar. Die mit g bezeichneten Meßreihen beim I. Versuch, durch die die vorhergehenden Messungen nach  $\frac{3}{4}$  Stunden wiederholt wurden, zeigen, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht sofort einstellt, und daß kein Hineindiffundieren des Gases in das  $\text{NaCl}$  stattfindet. Die gestrichelt gezeichnete Reversibilitätskurve verläuft über der Adsorptionsisothermen. Daß diese Irreversibilität zurückgeht, folgt aus der Adsorptionsisothermen des II. Versuchs, die mit der des I. Versuchs zusammenfällt und die unter ihr verlaufen müßte, falls eine Irreversibilität vorhanden gewesen wäre.

Die Schwefeldioxydversuche sind in Tab. 8 unter c und in

Fig. 10 als Kurve V dargestellt. Die Versuche bei geringen Drucken sind die ersten Messungen, wo eine Adsorption durch den McLeod nachgewiesen werden konnte. Die 3 Werte liegen auf einer gegen die Abszissenachse schwach konvex gekrümmten Kurve. Aus der Größe der adsorbierten Mengen erkennt man, daß nur ein geringer Bruchteil der Oberfläche bedeckt ist. Die Adsorptionsisotherme, bei der im Verhältnis zu den Kurven I bis IV die adsorbierte Gasmenge auf den vierten Teil verkleinert wurde, hat gegen die Abszissenachse eine konkave Krümmung. Aus den mit  $h$  bezeichneten Messungen, durch die 20 Minuten später die vorhergehenden wiederholt wurden, geht hervor, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht dem größten Betrage nach augenblicklich einstellt. Dasselbe folgt aus den mit dem Buchstaben  $l$  bezeichneten Messungen, die nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden noch einmal gemacht wurden; die in diesen Zeiten erfolgte Änderung ist, wenn auch gering, doch noch gut meßbar. Bei Gasen, die stark adsorbiert werden, ist zum Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts eine gewisse Zeit notwendig. Wie die mit  $i$  und  $k$  bezeichneten Messungen der Tab. 8, durch die die vorhergehenden nach 11 bzw.  $\frac{1}{4}$  Stunden wiederholt wurden, zeigen, was auch aus der gestrichelt gezeichneten Reversibilitätskurve hervorgeht, wird  $\text{SO}_2$  reversibel adsorbiert.

##### 5. Adsorptionsversuche mit Wasserdampf

Die Methode, nach der die Adsorptionsisotherme gewonnen werden sollte, war folgende. Der Hahn  $h_1$  am Manometerrohr  $r_2$  der Fig. 6 wurde geschlossen, die Vorvakuumpumpe in Betrieb gesetzt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes  $h_1$  das Quecksilber im Manometerrohr  $r_2$  langsam steigen gelassen. War das Meßrohr  $r_1$  ebenfalls evakuiert, so wurde die Quecksilberbirne so tief gestellt, daß die Verbindung zwischen den Rohren  $r_2$  und  $r_3$  frei von Quecksilber war, worauf die Apparatur einschließlich des Rohres  $r_2$  aufs Hochvakuum gebracht wurde. Wurde nun die Quecksilberbirne gehoben, so konnte das ganze Meßrohr  $r_1$ , also ein größeres Volumen, mit Wasserdampf gefüllt und der Druck direkt abgelesen werden, da das Manometerrohr  $r_2$  vollständig gasfrei war. Während des Versuches konnte nachgeprüft werden, ob das Manometerrohr  $r_2$  gasfrei geblieben war, indem das Meßrohr  $r_1$  evakuiert und das Volumen des Manometerrohres durch Heben der Quecksilberbirne verkleinert wurde, so daß ein Druckunterschied in beiden Rohren

leichter abzulesen war. Das Rohr  $r_5$  war mit Wasser gefüllt und konnte durch die Hähne  $h_8$  und  $h_9$  von der Apparatur abgeschlossen werden. Um im Meßrohr  $r_1$  weit vom Sättigungsdrucke zu messen, wurde nach Schließen des Hahnes  $h_6$  und Öffnen der Hähne  $h_8$  und  $h_9$  der Raum zwischen diesen Hähnen mit Wasserdampf gefüllt und dann nach Schließen des Hahnes  $h_8$  und Öffnen des Hahnes  $h_6$  mit dem Meßrohr  $r_1$  verbunden, worauf nach Zudrehen des Hahnes  $h_3$  Volumen und Druck im Meßrohr dreimal bestimmt wurde, indem das Volumen des Meßrohres durch Senken der Quecksilberbirne vergrößert wurde. Das Meßrohr  $r_1$  wurde mit dem Adsorptionsgefäß verbunden, der Wasserdampf durch Heben der Quecksilberbirne in das Adsorptionsgefäß hineingedrückt und dabei die Adsorption durch 3 Messungen festgestellt. Nach Schließen des Hahnes  $h_2$  und Senken der Quecksilberbirne wurde von neuem gemessen. Betrug so der Druck im Adsorptionsgefäß einige Millimeter, so wurde der Raum bis zum Hahn  $h_3$  mit Wasserdampf gefüllt und nach Schließen des Hahnes  $h_8$  mit dem Meßrohr verbunden. So wurde 11mal Wasserdampf in einer Gesamtmenge von 6,632 ccm eingeleitet, wovon 5,216 ccm adsorbiert wurden, bis sich im Adsorptionsgefäß ein Druck von 11,22 mm einstellte. Aus den Dampfdruckmessungen von Speranski<sup>1)</sup> wurde der Dampfdruck der Kochsalzlösung bei 18° extrapoliert und etwa zwischen 11,15—11,35 mm gefunden, in Übereinstimmung mit dem Wert 11,22. Daß sich der Sättigungswert eingestellt hat, ging daraus hervor, daß bei diesem Drucke trotz Einleitens weiteren Wasserdampfes der Druck nicht gesteigert werden konnte. Die Kurve, die dabei erhalten wurde, ist in Fig. 11 mit I bezeichnet. Die drei Adsorptionsmessungen nach jedem Einleiten von Wasserdampf lagen übereinander statt schräg nebeneinander und wiesen auf einen Fehler in dieser Methode hin, der in dem Einfluß der Glaswände gefunden und durch folgenden Versuch bestätigt wurde: Nachdem der Wasserdampf in das Adsorptionsgefäß hineingedrückt und der Hahn  $h_2$  geschlossen war, wurde die Quecksilberbirne gesenkt und der sich einstellende Druck abgelesen, der bedeutend größer war, als er nach dem Boyleschen Gesetz hätte sein dürfen, und sich nicht viel von dem Druck vor dem Senken der Quecksilberbirne unterschied.

1) Landolt-Börnstein, S. 1392.

Die Methode wurde nun so abgeändert, daß das Hineindrücken des Wasserdampfes in das Adsorptionsgefäß unterblieb, indem durch entsprechendes Öffnen und Schließen der Hähne  $h_2$  und  $h_3$  der Versuch aufgenommen wurde, der in Fig. 11 als Kurve II gezeichnet ist und Sättigung zeigt. Daß beide Kurven falsch sind — bei der Kurve I ist die adsorbierte Wasserdampfmenge zu gering, bei der Kurve II tritt zu der zu geringen adsorbierten Wasserdampfmengen noch ein falscher Verlauf hinzu —, ging aus den Reversibilitätsversuchen hervor, von denen einer in Tab. 9 und in Fig. 11 als Kurve III wiedergegeben

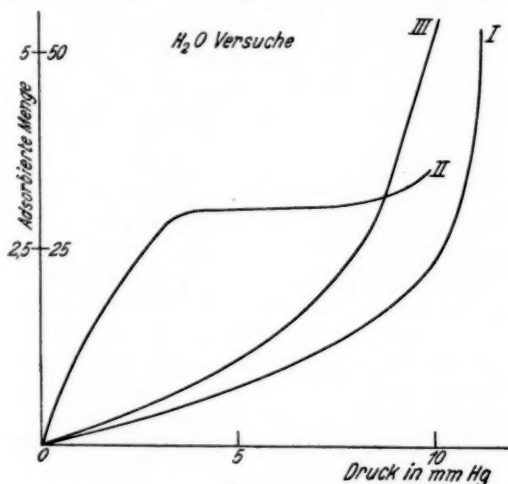


Fig. 11

Tabelle 9  
Wasserdampfversuch

Druck	Adsorptions- menge	Druck	Adsorptions- menge *
9,87	48,45	3,09	5,98
9,37	42,38	2,59	4,36
9,07	36,52	1,89	3,21
8,72	30,87	1,4	2,37
7,43	20,90	1,2	1,62
6,48	16,79	0,75	0,67
5,73	13,14	0,65	0,28
4,68	10,24	0,4	0,00
3,79	7,89		

ist. Er wurde unter Zuhilfenahme des McLeodvolumens wie ein Reversibilitätsversuch ausgeführt und war in zwei weiteren Versuchen reproduzierbar, da diese Kurven mit der Kurve III der Fig. 11 vollständig zusammenfielen. Tatsächlich ist die Wassermenge, die das Kochsalz nach der Tab. 9 abgegeben hat, bedeutend größer, so daß die wirkliche Kurve viel steiler verläuft als die Kurve III, bei der die adsorbierten Mengen im Verhältnis zu den Kurven I und II zehnmal so klein gezeichnet sind. Das Kochsalz hält, selbst wenn es bei Zimmertemperatur längere Zeit entgast wird, noch eine Wasserdampfmenge von 8,3 cem zurück, wie es beim Entgasen des NaCl bei 480° nach diesen Versuchen festgestellt wurde. Ein größerer Einfluß ist in der Art der Versuchsführung, durch die die Tab. 9 gewonnen wurde, zu suchen. Wird nämlich der Wasserdampf aus dem Meßrohr und McLeod weggepumpt, so werden ebenfalls die Glaswände von Wasser frei, die aber, falls das Adsorptionsgefäß mit dem Meßvolumen verbunden wird, Wasser wieder adsorbieren. Wie bei der Besprechung der ersten Methode erwähnt ist, ist die Wassermenge, die auf den Glaswänden niedergeschlagen ist, groß im Verhältnis zu der, die sich im Meßrohr befindet. Es ist versucht worden, den Einfluß der Glaswände durch Blindversuche abzuschätzen, was nicht zum Ziele geführt hat.

Aus diesen Ausführungen erkennt man, daß sich infolge Kondensation von Wasserdampf auf Glas und anderen Körpern die volumenometrische Methode nicht dazu eignet, um die Adsorption von Wasserdampf zu messen. Die in der Tab. 9 adsorbierte Wassermenge reicht aus, um etwa 10—15 Schichten zu bilden, deren Anzahl in Wirklichkeit größer ist. Die Adsorption wächst mit dem Druck erst langsam, bei größeren Drucken sehr stark an. Ist der Sättigungsdruck einer gesättigten Kochsalzlösung erreicht, so dient die zugeführte Wasserdampfmenge dazu, um das Kochsalz aufzulösen.

#### 6. Adsorption von $N_2$ , $O_2$ und $CO_2$ an wäßriger NaCl-Lösung

Nach den Ausführungen im vorigen Abschnitt kann man aus der Einstellung des Sättigungsdruckes schließen, daß sich um die NaCl-Kristalle eine gesättigte Kochsalzlösung ausbildet. Da die Oberfläche der Kochsalzlösung groß war, war es möglich, die Gasbindung, die hier in einer Adsorption an der Oberfläche

Tabelle 10

a		b		c		d			
Stickstoffversuch an NaCl-Lösung		Sauerstoffversuch an NaCl-Lösung		Kohlendioxydversuch an NaCl-Lösung		Schlußversuche mit CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub>			
Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge	Druck	Adsorbierte Menge
I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch		I. Versuch (CO <sub>2</sub> )		III. Versuch (CO <sub>2</sub> )	
H <sub>2</sub> O: 9,07		H <sub>2</sub> O: 8,97		H <sub>2</sub> O: 8,21		78,51	-0,023	225,39	0,146
112,45	0,072	117,15	0,135	123,27	0,127	79	0,069	237,01	0,127
114,19	0,073	123,03	0,146	129,35	0,152	81,7	0,072	244,88	0,165
117,93	0,136	127,27	0,146	133,84	0,149	237,41	0,223	425,31	0,295
303,03	0,198	309,84	0,450	311,44	0,195	248,97	0,228	443,95	0,304
317,48	0,241	324,8	0,470	325,69	0,327	261,34	0,264	486,47	0,394
333,73	0,231	352,91	0,497	358,68	0,362	270,26	0,267	511,19	0,397
345,05	0,245	476,73	0,699	371,05	0,363	403,63	0,435	528,63	0,423
479,18	0,356	520,34	0,753	470,92	0,444	442,31	0,509		
523,33	0,367	612	0,939	491,65	0,443	464,75	0,520	Rev. Versuch	
576,67	0,379	665,59	0,972	538,8	0,529	480,6	0,544	433,48	0,326
596,66	0,370	729,69	1,055	585,56	0,565	661,47	0,733		
612,18	0,373	747,73	1,048	632,4	0,635	724,77	0,868	N <sub>2</sub> -Versuch	
671,2	0,438			660,12	0,651	757,47	0,908	69,52	0,001
729,51	0,462	Rev. Versuch		690,13	0,690			70,77	-0,021
		678,68	1,070	723,42	0,768	Rev. Versuch		73,01	0,003
Rev. Versuch		587,28	0,994	748,69	0,775	661,35	0,751	263,66	0,037
640,14	0,416	519,07	0,900			594,37	0,625	276,42	0,050
556,45	0,298	475,61	0,843	Rev. Versuch		516,55	0,569	290,63	0,033
				Rev. Versuch					

Rev. Versuch	556,45	0,298	475,61	0,843	Rev. Versuch	673,48	0,694	516,55	0,569	290,63	0,033
	507,07	0,226	II. Versuch			593,13	0,548	473,34	0,503	300,5	0,052
	443,12	0,157	234,14	0,031		515,76	0,412	II. Versuch (CO <sub>2</sub> )		455,4	0,090
II. Versuch	226,79	0,095	245,56	0,031		472,8	0,321	274,25	0,248	475,74	0,044
	237,85	0,094	258,12	0,023		430,95	0,235	287,46	0,270	521,49	0,111
	250,07	0,081	266,9	0,039		384,4	0,127	302,17	0,261	567,35	0,062
	258,59	0,083	424,58	0,069	II. Versuch			312,23	0,306	628,66	0,112
	418,8	0,172	443,42	0,046		240,8	0,029	Erhitzen		683,99	0,102
	457,38	0,177	463,56	0,094		253,11	0,023	274,47	0,218	750,13	0,147
	504,13	0,174	486,30	0,076		261,58	0,057	287,93	0,206	766,43	0,124
	511,43	0,187	511,11	0,069		426,56	0,169	302,48	0,221	Rev. Versuch	
a) 418,98	0,145		528,71	0,088		445,3	0,179	312,7	0,247	715,39	0,131
a) 457,26	0,195	Rev. Versuch				488,17	0,232	491,64	0,389	613,86	0,115
a) 504,06	0,185	452,4	0,075			513,19	0,212	513,11	0,412		
a) 521,36	0,195	424,68	0,054			530,68	0,237	562,51	0,479		
Rev. Versuch					Rev. Versuch			610,96	0,551		
	418,98	0,145				466,01	0,155	Rev. Versuch			
						426,83	0,132	536,55	0,450		
						388,75	0,100	481,53	0,384		
						354,76	0,034	438,66	0,352		
								391,16	0,250		

und aus einer Absorption bestand, festzustellen. Gleichzeitig konnten durch diese Versuche, da sie mit Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd ausgeführt wurden, die Verhältnisse geklärt werden, die auftreten, falls Natriumchlorid atmosphärischer Luft ausgesetzt wird.

Der Wasserdampfdruck wurde so gewählt, daß, falls die Luft bei einer Temperatur von  $18^{\circ}$  denselben Wasserdampfdruck hätte, die relative Feuchtigkeit etwa 50—60 Proz. betragen würde, also ein Sättigungsgehalt, wie er in der Atmosphäre meistens vorkommt. Gleichzeitig sollte dadurch, daß der Dampfdruck 2—3 mm vom Sättigungsdruck entfernt blieb, vermieden werden, daß sich in den trotz des großen toten Volumens zwischen den NaCl-Körnern vorhandenen Kapillarräumen zuviel Wasser ansammelte. Nach Einleiten des Wasserdampfes wurde das Meßrohr evakuiert, um die Glaswände und das Quecksilber von Wasserdampf zu befreien, und darauf der Versuch angesetzt, indem Gase in das Adsorptionsgefäß eingeleitet wurden. Bei der Durchrechnung des Versuchs wurde das Volumen des niedergeschlagenen Wasserdampfes, das von der Größenordnung einiger Hundertstel Kubikzentimeter sein konnte, nicht berücksichtigt, so daß die adsorbierten Gasmengen etwas größer sind. Dieser Mehrbetrag ist jedoch nicht viel größer als die Meßfehler.

Der Versuch mit Stickstoff ist als I. Versuch in Tab. 10 unter a angegeben. Der Druck des Wasserdampfes betrug 9,07 mm. Die Tabelle zeigt, daß die gebundene Stickstoffmenge größer ist, als die Adsorption an reinem Natriumchlorid. Da die Absorption von Stickstoff in wäßrigen Salzlösungen nicht untersucht ist, läßt sich nicht die Frage entscheiden, wie sich die Gasbindung auf die Adsorption an der Oberfläche und die Absorption in der NaCl-Lösung verteilt. Die Kurve des I. Versuchs der Tab. 10 unter a ist eine Gerade. Die Kurve des Reversibilitätsversuches liegt unter der Adsorptionsisothermen, so daß auch Wasserdampf sich von der Oberfläche löst. Nach diesem Versuch wurde das NaCl-Pulver bei Zimmertemperatur entgast und darauf der II. Versuch unter a mit Stickstoff angesetzt. Die Adsorption ist geringer als beim I. Versuch, jedoch größer als die Adsorption an wasserfreiem Natriumchlorid, da an dem Pulver trotz des Entgasens bei Zimmertemperatur noch Wasserdampf gebunden ist, wie ein Erhitzen des NaCl nach

diesen Versuchen, wobei etwa 8,3 cm Gas abgegeben wurden, zeigte. Daß diese Gasmenge hauptsächlich aus Wasserdampf bestand, geht daraus hervor, daß, während im Meßrohr  $r_1$  sich ein Druck von 1 mm einstellte, am McLeod ein Druck von 0,08 mm abgelesen wurde. Da sich der Wasserdampf nicht nur an der Oberfläche, sondern wegen der Auskristallisation des NaCl in diesen Schichten befinden kann und deshalb für eine monomolekulare Schicht nicht ausreicht, wird man den Schluß ziehen dürfen, daß bei dem II. Versuch nicht nur die Lösung, sondern auch das NaCl selbst adsorbiert. Wie die mit a bezeichneten Messungen, durch die die vorhergehenden nach 2 Stunden wiederholt wurden, zeigen, stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht sofort ein. Aus dem Vergleich des I. und II. Versuchs wird man schließen können, daß Stickstoff von der Lösung absorbiert wird. Aber selbst unter der Annahme, daß der gesamte Stickstoff nur von der Oberfläche der Lösung festgehalten wird, bedeckt sich die Oberfläche einer wäßrigen NaCl-Lösung nur in einem geringen Betrage mit Stickstoff.

Nach diesen Versuchen wurde das Pulver bei Zimmertemperatur entgast, dann zweimal Wasserdampf bis zu Drucken von 8–10 mm eingeleitet und dann evakuiert, um das NaCl auf diese Weise von Stickstoff zu befreien. In Tab. 10 sind unter b die Versuche mit Sauerstoff dargestellt. Der Druck des Wasserdampfes betrug 8,97 mm. Wie der I. Versuch zeigt, ist die Adsorption durch die Lösung 3–4mal so groß wie an nicht mit Wasser bedecktem NaCl. Ebenso wie beim Stickstoff muß man aus diesem Versuch schließen, daß die Oberfläche einer wäßrigen NaCl-Lösung sich nur zum Teil mit Sauerstoff bedeckt, selbst unter der Annahme, daß der Sauerstoff nur von der Oberfläche der Lösung gebunden wird. Da nach Untersuchungen von Geffken<sup>1)</sup> und Winkler<sup>2)</sup> Sauerstoff von wäßrigen NaCl-Lösungen aufgenommen wird, so ist die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff noch geringer. Ein eigenartiges Verhalten zeigt die Reversibilitätskurve, die im Gegensatz zu den entsprechenden  $N_2$ - und den gleich zu besprechenden  $CO_2$ -Versuchen über der Adsorptionsisothermen

1) Landolt-Börnstein, Geffken, Ztschr. f. angew. Chem. 24. S. 341, 831. 1911.

2) Landolt-Börnstein, Winkler, Ztschr. f. phys. Chem. 49. S. 257. 1904.

verläuft. Dies weist auf eine starke Bindung von Wasser-Sauerstoff an das NaCl hin und erklärt, weshalb Wasser von Glaswänden usw. schwer abgegeben wird, da es mit Sauerstoff zusammen zum Teil irreversibel gebunden ist. Da jedoch dieser Schluß auf Grund eines einzigen Versuchs gemacht worden ist, so müssen weitere Versuche zur Prüfung angestellt werden. Durch diese Irreversibilität ist die geringe Adsorption von Sauerstoff beim II. Versuch erklärlich, der angestellt wurde, nachdem das Pulver bei Zimmertemperatur entgast war. Die Oberfläche war wahrscheinlich zum Teil mit Sauerstoff bedeckt.

Die  $\text{CO}_2$ -Versuche, bei denen der Wasserdampfdruck 8,21 mm betrug, stehen in Tab. 10 unter c. Der I. Versuch zeigt, daß die Adsorption von  $\text{CO}_2$  durch die Lösung geringer ist als an dem Natriumchlorid, das mit Wasserdampf nicht in Berührung gekommen ist. Obwohl die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in wäßrigen NaCl-Lösungen nicht gemessen ist, wird man nach den Tabellen von Landolt-Börnstein<sup>1)</sup>, da sämtliche Salzlösungen eine größere Absorption von  $\text{CO}_2$  angeben, den Schluß ziehen dürfen, daß auch eine wäßrige NaCl-Lösung  $\text{CO}_2$  stark aufnimmt im Gegensatz zu  $\text{O}_2$ , dessen Absorption etwa 20 mal geringer ist. Daraus folgt, daß die Oberfläche einer wäßrigen NaCl-Lösung  $\text{CO}_2$  nur in geringem Betrage adsorbiert. Wurde das Pulver nach dem I. Versuch bei Zimmertemperatur entgast und darauf ein Adsorptionsversuch mit  $\text{CO}_2$  II. Versuch der Tabelle 10 unter c angestellt, so nahm die adsorbierte Gasmenge im Verhältnis zum I. Versuch noch mehr ab.

Zugleich mit diesen Versuchen sind die Vorgänge geklärt, die an der Oberfläche von NaCl auftreten, falls das Salz der Einwirkung atmosphärischer Luft ausgesetzt ist. Es schlägt sich auf der Oberfläche Wasser nieder, das mit dem NaCl eine Lösung bildet, in der von den Bestandteilen der Luft vor allem Sauerstoff vorhanden ist. Das von der Oberfläche dieser Lösung adsorbierte Gas bedeckt nur einen geringen Teil von ihr.

#### 7. Schlußversuche mit $\text{CO}_2$ und $\text{N}_2$

Nachdem nach diesen Versuchen das Pulver durch Erhitzen auf  $480^\circ$  entgast war, wurden Adsorptionsversuche mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  angestellt, um folgende Fragen zu prüfen:

1) Landolt-Börnstein, S. 770—771.

1. Durch das Behandeln mit Wasserdampf hatte die Oberfläche, da sich das Natriumchlorid an der Oberfläche gelöst und dann wieder ausgeschieden hatte und noch erhitzt worden war, ihre Beschaffenheit geändert. Interessant war es nun festzustellen, welchen Einfluß diese Veränderung auf die Adsorption hatte. Zu berücksichtigen war dabei, daß die vor dem Behandeln mit  $H_2O$  infolge der Methode zur Herstellung des Pulvers unregelmäßige Oberfläche durch das Auflösen und Auskristallisieren sich verkleinert und dazu die ganz feinen Kristalle sich vollständig aufgelöst hatten.

2. Wie aus Versuch II der Tab. 9 unter b und der Kurve III der Fig. 9 hervorgeht, war beim Erhitzen in  $CO_2$  eine Gasabgabe festgestellt worden. Um zu entscheiden, ob sie beim abermaligen Erhitzen eintrat, wurde der Versuch wiederholt.

3. Durch einen Stickstoffversuch sollte nachgeprüft werden, ob das Volumen des Adsorptionsgefäßes trotz des Erhitzens auf  $480^\circ$  dasselbe geblieben war. Stickstoff war deshalb geeignet, da die Versuche gezeigt hatten, daß bei der geringen Adsorption von Stickstoff durch  $NaCl$  Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit und der Größe der Oberfläche auf den adsorbierten Betrag nicht von wesentlichem Einfluß sein würden, so daß beträchtliche Unterschiede in der Adsorption auf Änderungen des Volumens des Adsorptionsgefäßes zurückgeführt werden könnten.

Aus dem Stickstoffversuch der Tab. 10 unter d kann man entnehmen, daß die Adsorption geringer geworden ist. Während nach den bisherigen Stickstoffversuchen eine Adsorption von 0,19—0,21 ccm bei 700 mm Druck gefunden wurde, betrug sie bei diesem Versuch 0,15 ccm. Da diese Abnahme zum Teil einer Änderung in der Oberflächenbeschaffenheit und einer Verkleinerung der Oberfläche zuzuschreiben ist, so ist der Schluß erlaubt, daß sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das Erhitzen auf  $480^\circ$  nicht geändert hat. Wie schon berichtet worden ist, ist dies durch den Blindversuch der Tab. 3 bestätigt worden.

Aus dem I.  $CO_2$ -Versuch der Tab. 10 unter d folgt, daß, verglichen mit den bisherigen  $CO_2$ -Versuchen, die Adsorption ebenfalls geringer geworden ist. In dem II.  $CO_2$ -Versuch wurde das Natriumchloridpulver in  $CO_2$  erhitzt. Die abgegebene Gasmenge war äußerst klein, die, wie ein Vergleich entsprechender Zahlen der acht ersten Messungen zeigt, immer im gleichen

Sinne zum Ausdruck kommt, jedoch grenzt der Unterschied an die Ablesefehler, so daß man den Schluß ziehen darf, daß  $\text{CO}_2$  auf Natriumchlorid nicht einwirkt. Nach diesem Versuch wurde das Pulver bei Zimmertemperatur entgast, worauf der III.  $\text{CO}_2$ -Versuch der Tab. 10 angestellt wurde. Gegenüber dem I. Versuch ist die Adsorption gesunken; die Oberflächenbeschaffenheit hat sich somit geändert. Bei diesem Versuch sind bei 700 mm Druck 0,61 ccm  $\text{CO}_2$  adsorbiert worden, während der adsorbierte Betrag nach den Versuchen der Tab. 6 etwa zu 1,25 ccm gefunden wird. Diese Zahlen sprechen dafür, daß die Abnahme der Adsorption nicht allein auf eine Verringerung der Oberfläche, sondern auch auf eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist.

#### IX. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuche zeigen, daß die Adsorption von Gasen an Salzkristallen ebenso wie die Adsorption an dem amorphen Körper Glas und dem Metall Silber gering ist. Schätzt man die Oberfläche des NaCl-Pulvers auf Grund der Oberflächenbestimmungen von Glas und Silber ab, so wird man selbst beim  $\text{SO}_2$  eine monomolekulare Schicht annehmen; bei den übrigen Gasen ist die Bedeckung kleiner. Die Reversibilität der Adsorption bei sämtlichen Gasen weist auf eine reine Adsorption hin; eine Diffusion von Gasen in das NaCl bei Zimmertemperatur ist nicht beobachtet worden. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen miteinander, so verlaufen die Kurven von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{N}_2\text{O}$  konvex gegen die Abszissenachse, während die Krümmung von  $\text{SO}_2$  entgegengesetzt ist. Beim Kohlendioxyd zeigt die Adsorptionsisotherme an nicht erhitztem NaCl eine schwache konkave Krümmung gegen die Abszissenachse; dagegen sind die Kurven an erhitztem NaCl gerade Linien, wie es auch bei den Adsorptionsisothermen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  der Fall ist. Die schwach konvexe Krümmung bei  $\text{CO}$  ist wahrscheinlich auf eine Löslichkeit des Gases im Ramsayfett zurückzuführen, nicht dagegen bei den Kohlenwasserstoffen und  $\text{N}_2\text{O}$ , bei denen dieser Verlauf in einer Eigenschaft des adsorbierten Moleküls begründet ist. Diese Einteilung der Kurven erklärt nun, weshalb bei geringen Drucken eine Adsorption nur bei  $\text{SO}_2$  gemessen wurde, dagegen nicht bei  $\text{C}_3\text{H}_8$ , trotzdem die Siedepunkte dieser zwei Gase sich nicht viel voneinander unterscheiden. Bei den Versuchen bei ge-

ringen Drucken kommt, wie schon gezeigt worden ist, ein Einfluß des Fettes nicht in Frage. Es ergibt sich somit der Satz, daß Gase, deren Adsorptionsisothermen konvex gegen die Abszissenachse verlaufen oder gerade sind, bei niedrigen Drucken sehr gering adsorbiert werden im Gegensatz zu den Gasen, deren Adsorptionsisotherme konkav gegen die Abszissenachse ist.

Im allgemeinen steigt die adsorbierte Gasmenge mit dem Siedepunkte des Gases an; so zeigt Wasserstoff bei seinem tiefen Siedepunkte die kleinste,  $\text{SO}_2$  die größte Adsorption an, wie ein Vergleich der Zahlen in Tab. 11, wo die adsor-

Tabelle 11

	Art des Adsorptivs	Adsorbierte Menge bei 700 mm Druck	Bemerkungen
1	$\text{H}_2$	0,11	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
2	"	0,12	Adsorption an erhitztem NaCl
[3	"	0,24	Erhitzen des Pulvers in $\text{H}_2$ ]
4	"	0,10	Versuch nach dem Erhitzen in $\text{H}_2$ u. Entgasen bei Zimmertemperatur
5	$\text{N}_2$	0,19	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
6	"	0,21	Adsorption an erhitztem NaCl
[7	"	0,22	Erhitzen des Pulvers in $\text{N}_2$ ]
8	"	0,19	Versuch nach dem Erhitzen in $\text{N}_2$ und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)
9	"	0,15	Versuch nach dem Behandeln mit Wasserdampf und dem darauffolgenden Entgasen bei $480^\circ$
10	$\text{CO}$	0,31	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
11	$\text{O}_2$	0,16	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
12	"	0,30	Adsorption an erhitztem NaCl
[13	"	0,29	Erhitzen des Pulvers in $\text{O}_2$ ]
14	"	0,19	Versuch nach dem Erhitzen in $\text{O}_2$ und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)
15	$\text{CH}_4$	0,23	Adsorption an erhitztem NaCl
16	$\text{NO}$	0,23	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
17	$\text{C}_2\text{H}_6$	0,49	Adsorption an erhitztem NaCl
18	$\text{N}_2\text{O}$	0,89	Adsorption an erhitztem NaCl
19	$\text{CO}_2$	2,27	Adsorption an nicht erhitztem NaCl
20	"	1,24	Adsorption nach dem I. Erhitzen von NaCl
21	"	1,28	Adsorption nach dem II. Erhitzen von NaCl
[22	"	1,64	I. Erhitzen des Pulvers in $\text{CO}_2$ ]
23	"	1,12	Versuch nach dem I. Erhitzen in $\text{CO}_2$ und Entgasen bei Zimmertemperatur (extrapoliert)

Tabelle 11 (Fortsetzung)

	Art des Adsorptivs	Adsorbierte Menge bei 700 mm Druck	Bemerkungen
24	CO <sub>2</sub>	0,81	Versuch nach dem Behandeln mit Wasserdampf und dem darauffolgenden Entgasen bei 480°
[25	„	0,66	II. Erhitzen des Pulvers in CO <sub>2</sub> ]
26	„	0,61	Versuch nach dem II. Erhitzen in CO <sub>2</sub> und Entgasen bei Zimmer-temperatur (extrapoliert)
27	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,25	Adsorption an erhitztem NaCl
28	SO <sub>2</sub>	5,29	Adsorption an erhitztem NaCl
29	N <sub>2</sub>	0,45	Adsorption an wäßriger NaCl-Lösung
30	„	0,26	Adsorption an dem NaCl-Pulver, nachdem der eingeleitete Wasserdampf weggepumpt war (extrapoliert)
31	O <sub>2</sub>	1,01	Adsorption an wäßriger NaCl-Lösung
32	„	0,11	Adsorption an dem NaCl-Pulver, nachdem der eingeleitete Wasserdampf weggepumpt war (extrapoliert)
33	CO <sub>2</sub>	0,71	Adsorption an wäßriger NaCl-Lösung
34	„	0,37	Adsorption an dem NaCl-Pulver, nachdem der eingeleitete Wasserdampf weggepumpt war (extrapoliert).

bierten Gasmengen ausgedrückt in cem bei 0° und 760 mm Druck, aus den Kurven bei 700 mm Druck wiedergegeben sind, anzeigt. Da die Größe der adsorbierten Gasmenge von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, kann man die Adsorption verschiedener Gase nur dann vergleichen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit bei beiden Versuchen dieselbe war. Führt man dies bei H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, NO und CO<sub>2</sub> an nicht erhitztem NaCl in den Zeilen 1, 5, 10, 11, 16 und 19 der Tab. 11 durch, so erkennt man, daß die adsorbierte Gasmenge bei CO, verglichen mit den anderen Gasen, größer ist, als sie dem Siedepunkt nach zu erwarten ist, abgesehen von der Diskrepanz beim Sauerstoff, wo die Adsorption im Verhältnis zu dem Werte von Stickstoff hätte größer sein müssen. Dieser Abweichung wird man keine allzu große Bedeutung beilegen, da die Meßfehler bei der geringen Adsorption der beiden Gase einen bedeutenden Einfluß haben, die Differenz der Siedepunkte nicht groß ist und ein Vergleich der Zeilen 5—9 mit den Zeilen 11—14 der Tab. 11, der wegen der Änderungen in der Oberflächen-

beschaffenheit im strengen Sinne nicht statthaft ist, zeigt, daß die Adsorption beim Sauerstoff größer ist als beim Stickstoff. Auch die übrigen Zeilen der Tab. 11 sprechen dafür, daß die adsorbierte Menge mit dem Siedepunkte wächst. Dies geht aus der Adsorption von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  hervor, da bei diesen Versuchen die Oberflächenbeschaffenheit dieselbe geblieben ist; dasselbe ergibt ein Vergleich von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{SO}_2$ .

Es liegt nun nahe, die größere Adsorbierbarkeit des Kohlenoxyds auf seinen polaren Charakter zurückzuführen, dessen Einfluß jedoch im Vergleich zu der Adsorption von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  nicht groß ist, so daß die Oberfläche selbst bei einem Dipol zu einem geringen Teil bedeckt ist. Auch bei den andern Dipolgasen bilden die adsorbierten Mengen höchstens eine monomolekulare Schicht.<sup>1)</sup>

Aus den Versuchen dieser Abhandlung kann man den sicheren Schluß ziehen, daß die adsorbierte Gasmenge nicht nur von der Größe der Oberfläche, sondern auch von ihrer Beschaffenheit abhängt. Um in das Wesen der Adsorption einzudringen, wurde die Oberflächenbeschaffenheit Änderungen unterworfen und darauf die Adsorption beobachtet. Diese Versuche führten zu folgender Arbeitshypothese: Die reine Adsorption kommt durch dieselben Kräfte zustande, die zwischen den Molekülen im gasförmigen Zustande wirken und in der van der Waalsschen Gleichung in der Konstanten  $a$  zum Ausdruck kommen. Es tritt, falls ein Gasmolekül die Oberfläche eines Körpers trifft, eine Anziehungskraft derselben Art zwischen einem Molekül des Adsorbens und des Adsorptivs in Erscheinung. Das Molekül wird eine gewisse Zeit auf der Oberfläche verweilen<sup>2)</sup> und so eine Adsorption bedingen. Diese Molekularattraktion wird bei Gasen vom tiefen Siedepunkte gering und deshalb auch die Verweilzeit und Adsorption klein sein. Tatsächlich werden Glas, Silber und Kochsalz von den tief siedenden Gasen zu einem geringen Teil bedeckt, bei geringen Drucken ist die Adsorption nicht meßbar, trotzdem eine Bedeckung von etwa ein Tausendstel der Oberfläche hätte festgestellt werden können. Die Vorstellung, daß die van der Waalsschen Kräfte die Adsorption bedingen, führt dazu, daß die Adsorption mit dem Druck wächst und das Gas reversibel

1) K. Gerlach, *Materie, Elektrizität, Energie*. 2. Aufl. S. 38.

2) K. Langmuir, *Journ. Americ. Chem. Soc.* 40. S. 1361. 1198.

adsorbiert wird. Die Beobachtung, daß NaCl dauernd Gase abgab, trotzdem es nicht mit Wasserdampf in Berührung gekommen war, ist nicht auf eine Irreversibilität zurückzuführen, sondern rührt daher, daß es schwer ist, gasfreies Natriumchlorid herzustellen. Die Oberfläche ist gasfrei. Aus dem Innern wandern Gase zur Oberfläche, wo sie abgegeben werden und so eine Gasabgabe durch die Oberfläche vortäuschen. Zu dieser Adsorption durch die van der Waalsschen Kräfte kommt noch die durch andere Einflüsse, die entweder vom Adsorbens und Adsorptiv ausgehen, im letzten Falle etwa durch den Dipolcharakter des Gases oder seine chemische Affinität, die zu einer Chemosorption führt, wie sie in der Arbeit I am Silber bei der Adsorption von Luft beobachtet worden ist, bedingt wird.

Die van der Waalsschen Kräfte würden nun rein an einem idealen Kristallgitter zur Geltung kommen, die Adsorption würde in diesem Falle ihren kleinsten Wert annehmen. Sie wird vergrößert durch die Gitterstörungen an der Oberfläche eines Kristalls, von denen jeder ein gewisser Energiebetrag zukommt. Zu den van der Waalsschen Kräften kommen die diesen Energiebeträgen entsprechenden Kräfte hinzu. Unter Zuhilfenahme dieser Gitterstörungen wird es verständlich, weshalb die Adsorption von  $\text{CO}_2$  nach dem I. Erhitzen so stark abgenommen hat, wie es die Zeilen 19 und 20 der Tab. 11 zeigen. Aus der Herstellung des Pulvers erklärt es sich, daß die Oberfläche des Natriumchlorids mit solchen Gitterstörungen geradezu bedeckt war und so die große Adsorption von  $\text{CO}_2$  bedingte. Erhitzt man das NaCl, so gleichen sich die Störungen, vor allem die mit großen Energiebeträgen, aus, so daß die Adsorption sinken muß. Wurden nun die obersten Schichten der Kristalle des Pulvers gelöst und dann wieder auskristallisiert, so bildete sich eine Oberfläche mit wenig Gitterstörungen aus, so daß die Adsorption kleiner wurde. Aus den  $\text{CO}_2$ -Versuchen wird man den Schluß ziehen, daß die Energie der Gitterstörungen gering ist, so daß sie vor allem auf die Adsorption von Gasen von hohem Siedepunkte einwirken. Dieser Schluß geht aus der Konstanz der Adsorption bei den  $\text{N}_2$ -Versuchen nach den Zeilen 5—9 und den  $\text{H}_2$ -Versuchen nach den Zeilen 1—4 der Tab. 11 ebenfalls hervor. Die Energie der Gitterstörungen reicht nicht aus, um die Adsorption bei diesen Gasen merklich zu vergrößern. Aus dieser

Arbeitshypothese ist es erklärlich, weshalb die Adsorption selbst nach einem Erhitzen in  $H_2$  und  $O_2$ , wo Gase in einem Betrage aufgenommen wurden, der genügte, um die Oberfläche zu verändern und ebenso nach dem Behandeln mit Wasserdampf, wie es aus den „II. Versuchen“ der Tab. 10 unter a, b und c und aus dem  $N_2$ -Versuch unter d zum Ausdruck kommt, sich sehr wenig von der Adsorption an reinem NaCl unterscheidet. Die Anziehung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens, selbst wenn seine Oberfläche Veränderungen unterworfen ist, bleibt bei den tief siedenden Gasen fast dieselbe. Für diese Erklärung sprechen die Adsorptionsversuche der Arbeit I, nach der die Adsorption von  $H_2$  und  $N_2$  an Glas und Silber gering ist. Der Einfluß der individuellen Eigenschaften des Adsorbens kommt, gegenüber einem andern um so weniger zur Geltung, je tiefer das Adsorptiv siedet. Diese Arbeitshypothese macht es verständlich, daß auch bei Lösungen die Oberfläche nur zu einem geringen Betrage mit dem Adsorptiv bedeckt ist, da hier der Einfluß der Gitterstörungen fehlt.

Da die Versuche über die Adsorption von Wasserdampf, ebenso die Adsorptionsuntersuchungen an wäßrigen NaCl-Lösungen und gleichfalls die Erscheinungen, die auftreten, falls Natriumchlorid atmosphärischer Luft ausgesetzt ist, ausführlich besprochen sind, erübrigt sich eine Diskussion dieser Versuche. Hier soll nur bemerkt werden, daß sich mit der Methode, die hier angewandt wurde, um eine große Oberfläche einer Salzlösung herzustellen, die Adsorption an einer Wasseroberfläche durchführen läßt, indem man Wasserdampf auf einem Körper, der auf Wasser nicht einwirkt, etwa Silber, kondensieren läßt. Würde man das Wasser auf der Silberoberfläche zum Gefrieren bringen, so könnte man die Adsorption von Gasen an Eis untersuchen.

Zum Schlusse soll noch die Frage der Gasbeladung von NaCl behandelt werden. Wie zu Anfang dieser Abhandlung berichtet wurde, wurde das Ziel, die Versuche mit vollständig gasfreiem NaCl anzustellen, nicht erreicht, trotzdem das NaCl im Hochvakuum geschmolzen wurde. Für die Versuche war es nun wichtig zu wissen, ob die im NaCl enthaltenen Gase einen Einfluß auf die Adsorption gehabt hatten. Für die Tatsache, daß die Oberfläche vor dem Versuch gasfrei war, ist folgendes anzuführen: die Messungen sind reproduzierbar, die Adsorption von  $N_2$  und  $H_2$  bleibt dieselbe, gleichgültig, ob das NaCl erhitzt

ist oder nicht, die Adsorption von  $N_2$  und  $H_2$  an einem Pulver, das mit Wasserdampf behandelt und dann bei Zimmertemperatur entgast war, wobei noch Wasserdampf an der Oberfläche gebunden blieb, unterscheidet sich nicht viel von der Adsorption an reinem NaCl und schließlich tritt, trotzdem das NaCl-Pulver beim Entgasen bei  $480^\circ$  20 ccm Gas abgegeben hat, bei  $CO_2$  keine Vergrößerung der Adsorption, wie sie erwartet worden ist, sondern eine Verkleinerung ein. Trotz der großen Gasabgabe beim Entgasen wird nach dem Erkalten keine Rückbindung beobachtet, woraus man schließen kann, daß die Gase aus dem Innern stammen, beim Erhitzen zur Oberfläche wandern und sich dort von ihr lösen.

#### X. Zusammenfassung

1. Über die Ziele der Arbeit wird auf das entsprechende Kapitel verwiesen. Um ein Pulver aus Kochsalz, das als Vertreter der Salzkristalle gewählt wurde, mit wohldefinierter Oberflächenbeschaffenheit herzustellen, wurde das NaCl sorgfältig gereinigt, durch Schmelzen im Vakuum weitgehend entgast, wobei die abgegebenen Gase analysiert wurden und unter Stickstoff zu Pulver gemahlen, um es dem Einfluß von Sauerstoff, Wasserdampf und Staub nicht auszusetzen.

2. Die Adsorptionsversuche sind einerseits bei Drucken unter 0,4 mm mit Hilfe eines Mc Leods, anderseits bei Drucken bis zum Atmosphärendruck nach der volumanometrischen Methode gemessen worden.

3. Es sind die Adsorptionsisothermen von  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  und NO an nicht erhitztem NaCl aufgenommen, wobei die Versuche mit  $N_2$  an zwei NaCl-Pulvern mit guter Übereinstimmung ausgeführt sind. Darauf ist die Adsorption von  $N_2$  und  $CO_2$  an bei  $480^\circ$  entgastem NaCl untersucht worden, wobei die Adsorption von  $CO_2$  stark abnahm, anstatt, wie erwartet wurde, zu wachsen. Dies ist auf eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt, die einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde, indem das NaCl-Pulver in  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  und  $N_2$  erhitzt und mit Wasserdampf behandelt wurde, wobei nach jedem dieser Versuche die Adsorption gemessen wurde. Die Adsorptionsmessungen wurden auf die Gase  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $N_2O$  und  $SO_2$  ausgedehnt.

4. Die Versuche der Adsorption von Wasserdampf an Natriumchlorid führen nur zu einem qualitativen Ergebnis; es

wird gezeigt, wodurch quantitative Messungen verhindert werden.

Aus der Beobachtung des Sättigungsdruckes einer konzentrierten Kochsalzlösung bei den Wasserdampfversuchen wird geschlossen, daß sich um die einzelnen NaCl-Kristalle eine wäßrige Lösung ausbildet. Selbst unter der Annahme, daß das gebundene Gas nur von der Oberfläche dieser Lösung aufgenommen wird, bedeckt sich die Oberfläche nur zu einem geringen Teil mit dem Adsorptiv. Untersucht ist die Adsorption von  $N_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$ . Beim Sauerstoff ist eine Irreversibilität der Adsorption an der Lösung beobachtet worden, die es verständlich macht, weshalb sich Wasserdampf von der Oberfläche so schwer wegschaffen läßt. Durch die Adsorptionsversuche an wäßrigen NaCl-Lösungen sind die Verhältnisse geklärt, die auftreten, falls NaCl atmosphärischer Luft ausgesetzt ist.

6. Bei der Adsorption sämtlicher Gase außer Wasserdampf bedeckt sich die Oberfläche selbst beim  $SO_2$  nicht einmal mit einer monomolekularen Schicht, bei  $H_2$  beträgt die Bedeckung einige Prozent einer monomolekularen Schicht. Auf Grund der Reversibilität bei sämtlichen Gasen wird auf eine reine Adsorption geschlossen. Ein Hineindiffundieren irgendeines Gases in das NaCl tritt nicht ein. Bei Drucken unter 0,4 mm ist nur bei  $SO_2$  eine Adsorption meßbar, während bei den übrigen Gasen eine Adsorption so gering ist, daß sie nicht festgestellt werden konnte. Diese Tatsache wird mit dem Verlauf der Adsorptionsisothermen in Verbindung gebracht.

7. Die Adsorption steigt mit dem Siedepunkte des Adsorptivs an. Die zu große Adsorption bei CO wird auf seinen Dipolearakter zurückgeführt, jedoch ist der Einfluß so klein, daß auch hier nur ein Bruchteil der Oberfläche bedeckt ist.

8. Die Adsorption wird durch die van der Waalsschen Kräfte zwischen dem Adsorptiv und Adsorbens verursacht und durch einen etwa vorhandenen Dipolcharakter des Adsorptivs verstärkt. Weiter vergrößern Gitterstörungen infolge ihrer Energie die adsorbierte Menge; der Einfluß der Gitterstörungen wurde aus den  $CO_2$ -Versuchen, die am nicht erhitzten und erhitzten NaCl angestellt wurden, erschlossen.

9. Es wird gezeigt, daß die im NaCl vorhandenen Gase keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen haben können.

Diese Arbeit wurde zum größten Teil mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich derselben meinen herzlichsten Dank aus. Ferner bin ich zu Dank verpflichtet den Staatlichen Porzellanmanufakturen zu Berlin und Meißen für kostenlose Überlassung der Porzellanrohre und der Firma Böker und Haver in Olde (Westfalen) für die kostenlose Überlassung von Sieben.

Münster i. W., Physikalisches Institut, Februar 1928.

(Eingegangen 6. August 1928)

#### 4. *Über die Wirbeltheorie des Schraubenpropellers; von Einar Hogner*

Die Theorie des Schraubenpropellers, die lange in elementaren und wissenschaftlich wie technisch unzulänglichen Ansätzen gegründet war, hat sich seit dem Übertragen der Ansätze der modernen Tragflügeltheorie auf das Propellerproblem erfolgreich entwickelt. Die Anschauungen von Lanchester und Föttinger über ein Schraubenwirbelsystem, das sich hinter der Schraube ausbildet, und die Arbeiten von mehreren Verfassern, die auf Grund dieser Anschauungen die Theorie weiter ausbildeten, haben dazu beigetragen.

Einer der wichtigsten Grundpfeiler der jetzigen Theorie ist die Betzsche Bedingung für das Minimum des Effektverlustes der Schraube.<sup>1)</sup> Diese Bedingung läßt sich folgendermaßen ausdrücken: „Die Strömung hinter einer Schraube mit geringstem Energieverlust ist so, als ob die von jedem Schraubenflügel durchlaufene Bahn (Schraubenfläche) erstarrt wäre und sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit nach hinten verschiebt“. Diese Minimumbedingung ist unter Annahme einer „schwachbelasteten“ Schraube mit gegebenem Schub abgeleitet, d. h. die vom Wirbelsystem herrührenden Störungsgeschwindigkeiten werden als klein gegenüber den Fortschritts- und Umfangsgeschwindigkeiten der Schraube angenommen. Dieser Betzsche Satz gilt unabhängig von der Zahl der Flügel.

Für weitere Berechnungen und Untersuchungen zum Schraubenpropellerproblem ist (von Gitterbetrachtungen abgesehen) immer angenommen, daß die Flügel der Schraube unendlich dicht stehen, ihre Zahl also unendlich groß ist, eine Annahme, die nachträglich angenähert korrigiert wird. So wird auf Grund

1) A. Betz, Schraubenpropeller mit geringstem Energieverlust, mit einem Zusatz von L. Prandtl. Nachr. v. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, Mathem.-phys. Kl. 1919. Die in dieser Arbeit hergeleitete Minimumbedingung wird unten als die Betzsche bezeichnet.

der Betzschen Minimumbedingung die günstigste Verteilung der Zirkulation längs des Flügels berechnet. Dabei zeigt sich aber, daß die Zirkulation an der Flügelspitze nicht Null wird, wie es bei endlicher Flügelzahl sein muß, sondern an dieser Stelle einen von Null verschiedenen Wert bekommt, was eine unendliche Wirbelintensität des von der Flügelspitze abgehenden Wirbelfadens verursachen würde. Zu dem Zweck, den Abfall der Zirkulation gegen die Flügelspitze darzustellen, gibt Prandtl in der oben erwähnten Arbeit von Betz eine Korrektur an, indem er die Strömung um die Flügelspitzen als die Strömung um ein Gitter von äquidistanten Halbebenen betrachtet. Die Strömungsgeschwindigkeit (Potentialströmung) an der Flügelspitze fällt dabei unendlich aus. Außerdem wird hiernach der Zirkulationsgradient an der Flügelspitze unendlich, es führt also auch die Berücksichtigung dieser Korrektur zu einem Wirbelfaden unendlicher Wirbelintensität an der Flügelspitze.

Diese Singularitäten treten selbstverständlich nicht in der Wirklichkeit auf. Es scheint von großem Interesse zu sein, das Problem der Schraube mit endlicher Flügelzahl direkt anzugreifen. In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen dieser Art angefangen. Es wird hier das Problem der freifahrenden Schraube behandelt und die Anwendung der dargestellten Methode auf das Problem der Nachstromschraube kurz angedeutet.

Bei der freifahrenden schwach belasteten Schraube werden die vom Flügel abgehenden Wirbelfäden in Form einer Schraubenfläche in der Flüssigkeit hinterlassen. Wir behalten diese Vorstellung auch hier bei und werden später dieses Vorgehen rechtfertigen. Fig. 1 stellt einen der Schraubenflügel dar und ein von ihm abgehendes Schraubenwirbelband.

Die Fortschrittsrichtung der Schraube ist von  $x$  nach  $O$ . Der Schraubenflügel  $OB$  wird durch eine gerade Wirbellinie  $OB$ , senkrecht auf  $Ox$ , ersetzt, die sich mit der Fortschritts-geschwindigkeit  $U$  der Schraube in der Richtung  $xO$  und mit ihrer Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  um die Achse  $xO$  bewegt. Die Wirbellinie  $OB$  hat die Wirbelstärke  $\Gamma$ , in bekannter Weise der Zirkulation um den Flügel entsprechend. Von jedem Punkt der Wirbellinie  $OB$  geht ein Wirbelfaden ab,

dessen Wirbelstärke dem Zirkulationsänderung an der betreffenden Stelle des Flügels entspricht, und bleibt als ein schraubenförmiger Wirbelfaden mit der Steigung  $H$  und dem Steigungswinkel  $\beta$  hinter der Schraube in der Flüssigkeit zurück. In Fig. 1 ist ein von solchen Wirbelfäden gebildetes Wirbelband gezeichnet, das von einem Element des Flügels von der Länge  $d\bar{a}$  im Abstand  $\bar{a}$  von der Achse  $xO$  abgeht. Wir betrachten einen Punkt  $P$  in der Schraubenebene, die durch  $O$  geht und senkrecht zur Achse  $xO$  steht. Der Abstand dieses Punktes von  $O$  sei  $a$  und der Winkel  $BOP$  sei  $\varphi$ , positiv so gerechnet, daß  $\varphi$  wächst, wenn  $P$  festgehalten ist,

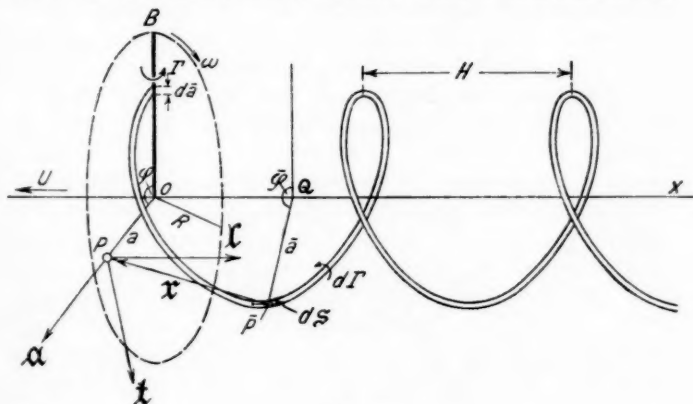


Fig. 1

und  $OB$  sich in der Richtung der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  um die Achse  $xO$  dreht. Durch  $P$  legen wir drei aufeinander senkrechte Richtungen:  $a$  in der radialen Richtung  $O-P$ ,  $t$  in der tangentialen von wachsendem  $\varphi$  in der Schraubenebene und  $l$  parallel der Richtung  $O-x$ . Ferner greifen wir einen der Schraubenwirbelfäden, z. B. den mit dem Halbmesser  $\bar{a}$  heraus und betrachten einen Punkt  $P$  auf diesem Faden. Das Lot  $PQ$  von diesem Punkt auf die Achse  $Ox$  schließe mit der Ebene durch  $Ox$  und  $OB$  den Winkel  $\bar{\varphi}$  ein. Dieser Winkel sei Null, wenn  $QP$  mit  $OB$  zusammenfällt, und wachse, wenn  $P$  sich längs der Schraubenlinie in der Richtung von  $Ox$  bewegt. Die Strecke  $P-P$  sei als Vektor mit  $r$  bezeichnet.

Das System von Flügel- und Schraubenwirbeln ruft in der Flüssigkeit zusätzliche Geschwindigkeiten, die induzierten Störungsgeschwindigkeiten, hervor, deren Richtung und Größe uns an den die Schraubenflügel ersetzenden Wirbellinien interessieren. Bekanntlich heben sich bei symmetrischer Verteilung der Flügel die Wirkungen sämtlicher Flügelwirbel an diesen Orten auf. Für unseren Zweck genügt also, in einem Punkte  $P$  nur die von dem ganzen Schraubenwirbelsystem hervorgerufene Geschwindigkeit herzuleiten, indem wir die longitudinalen, radialen und tangentialen Geschwindigkeitskomponenten, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten längs den Richtungen  $l$ ,  $a$  und  $t$  berechnen. Später werden wir die Richtung  $a$  teils mit der Richtung  $OB$ , teils auch mit den Richtungen der übrigen Flügelwirbel zusammenfallen lassen.

Die Frage der Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes eines zylindrischen Schraubenwirbelfadens ist 1914 von dem Danziger Mathematiker Dr. Lauth aufgenommen worden.<sup>1)</sup> Er hat Annäherungen für die Geschwindigkeit in Punkten der Wirbelseele selbst gegeben, allerdings unter besonderen Annahmen über den Halbmesser der Wirbelseele, ihre Wirbelverteilung usw. In unserer vorliegenden Aufgabe dagegen haben wir mit einem schraubenflächenförmigen Wirbelsystem zu tun, dessen Wirbelintensität von der Wirbelverteilung längs des Schraubenflügels bestimmt ist.  $R$  sei der Halbmesser der Schraube. Die Zirkulation um den Flügel im Abstand  $a$  von der Schraubenachse sei  $\Gamma\left(\frac{a}{R}\right)$ , positiv gerechnet in der Richtung, in der sich eine rechtsgängige Schraube drehen muß, um in der Richtung gegen die Flügelspitze fortzuschreiten. Das von der Stelle  $a$  abgehende Wirbelband hat dann, pro Längeneinheit des Flügels gerechnet, die Wirbelstärke  $d\Gamma/da$ , deren positive Richtung der Richtung des Wirbelbandes von hinten gegen die Schraube zugeordnet ist, wie die Umdrehungsrichtung zur Fortschrittsrichtung einer rechtsgängigen Schraube.

Es ist leicht, die Integralausdrücke der Geschwindigkeitskomponenten in den Richtungen  $l$ ,  $a$  und  $t$  im Punkte  $P$  laut der Wirbeltheorie der reibungslosen Flüssigkeiten aufzuschreiben. Hat  $P$  in der Schraubenebene die Polarkoordinaten  $a$ ,  $\varphi$ , so

1) A. Lauth, Ann. d. Phys., 49. S. 671. 1916.

bekommen die betreffenden induzierten Geschwindigkeitskomponenten, die von der vom Flügel  $OB$  ausgehenden Schraubenwirbelfläche herrühren, nach einfachen Rechnungen die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{4\pi} \int_0^R \frac{d\Gamma\left(\frac{\bar{a}}{R}\right)}{d\bar{a}} \bar{a} d\bar{a} \int_0^\infty \frac{\bar{a} - a \cos(\varphi - \varphi)}{\left\{ \frac{H^2}{4\pi^2} \varphi^2 + (a - \bar{a})^2 + 2a\bar{a}[1 - \cos(\varphi - \varphi)] \right\}^{3/2}} d\varphi, \\
 & -\frac{1}{4\pi} \int_0^R \frac{H}{2\pi} \frac{d\Gamma\left(\frac{\bar{a}}{R}\right)}{d\bar{a}} \bar{a} d\bar{a} \int_0^\infty \frac{\sin(\varphi - \varphi) - \varphi \cos(\varphi - \varphi)}{\left\{ \frac{H^2}{4\pi^2} \varphi^2 + (a - \bar{a})^2 + 2a\bar{a}[1 - \cos(\varphi - \varphi)] \right\}^{3/2}} d\varphi, \\
 & -\frac{1}{4\pi} \int_0^R \frac{H}{2\pi} \frac{d\Gamma\left(\frac{\bar{a}}{R}\right)}{d\bar{a}} d\bar{a} \int_0^\infty \frac{a - \bar{a} \cos(\varphi - \varphi) - \bar{a} \varphi \sin(\varphi - \varphi)}{\left\{ \frac{H^2}{4\pi^2} \varphi^2 + (a - \bar{a})^2 + 2a\bar{a}[1 - \cos(\varphi - \varphi)] \right\}^{3/2}} d\varphi.
 \end{aligned}$$

Wir führen in dieser Untersuchung die Integration in Bezug auf  $\bar{a}$  von  $O$  bis  $R$  aus, vernachlässigen also vorläufig den Halbmesser der Nabe, da die inneren Teile des Flügels nur verhältnismäßig geringe Bedeutung haben. Eine Berücksichtigung der Nabe würde auf die Frage nach dem Grenzwert der Zirkulation an der Nabe und auf die damit zusammenhängende Frage nach dem Achsenwirbel führen, die wir vorläufig nicht aufzunehmen beabsichtigen. Die Herleitung der Geschwindigkeitskomponenten und die Koeffizientenbestimmungen, die wir im folgenden vornehmen werden, lassen sich jedoch in genau entsprechender Weise ausführen, auch wenn die Integration in Bezug auf  $\bar{a}$  von einem kleinen positiven Wert bis  $R$  ausgeführt wird.

Die oben aufgeschriebenen Geschwindigkeitskomponenten sind die  $l$ -,  $a$ - und  $t$ -Komponenten des Vektors

$$-\frac{1}{4\pi} \int_0^R \frac{d\Gamma\left(\frac{\bar{a}}{R}\right)}{d\bar{a}} d\bar{a} \int \frac{d\mathfrak{s} \times \tau}{r^3},$$

wo  $d\mathfrak{s}$  ein Linienelement des Schraubenwirbels (vgl. Fig. 1) ist, und wo die Integration in Bezug auf  $\mathfrak{s}$  längs der Schrauben-

wirbellinie, ausgehend vom Schraubenflügel bis  $\infty$  auszuführen ist. Die l-, a- und t-Komponenten von  $d\vec{s}$  und  $\vec{r}$  sind:

$$\begin{aligned} d\vec{s}_l &= \frac{H}{2\pi} d\bar{\varphi}, & \vec{r}_l &= -\frac{H}{2\pi} \cdot \bar{\varphi} \\ d\vec{s}_a &= -\bar{a} \sin(\bar{\varphi} - \varphi) d\bar{\varphi}, & \vec{r}_a &= a - \bar{a} \cos(\bar{\varphi} - \varphi), \\ d\vec{s}_t &= \bar{a} \cos(\bar{\varphi} - \varphi) d\bar{\varphi}, & \vec{r}_t &= -\bar{a} \sin(\bar{\varphi} - \varphi). \end{aligned}$$

Ferner ist:

$$r^2 = \frac{H^2}{4\pi^2} \bar{\varphi}^2 + (a - \bar{a})^2 + 2a\bar{a}[1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi)].$$

Betrachten wir jetzt eine Schraube mit  $m$  Flügeln. Dann ist der Winkelabstand zwischen den Flügeln  $2\pi/m$ . Wir setzen  $\varphi_k = \frac{2\pi k}{m}$  und führen gleichzeitig die Bezeichnungen:

$$(1) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{a}{R}, & \bar{\alpha} = \frac{\bar{a}}{R} \\ b = \frac{H}{2\pi R} \end{cases}$$

ein.

Dann sind die l-, a- und t-Komponenten der Geschwindigkeit, vom ganzen Schraubenwirbelsystem herrührend, an jedem Schraubenflügel und im Abstand  $a$  von der Achse:

$$(2) \quad \begin{cases} v_l = -\frac{1}{4\pi R} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^1 I'(\bar{\alpha}) \bar{\alpha} d\bar{\alpha} \\ \quad \cdot \int_0^\infty \frac{\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\{b^2 \bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]\}^{3/2}} d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

$$(3) \quad \begin{cases} v_a = -\frac{1}{4\pi R} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^1 b I'(\bar{\alpha}) \bar{\alpha} d\bar{\alpha} \\ \quad \cdot \int_0^\infty \frac{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) - \bar{\alpha} \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\{b^2 \bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]\}^{3/2}} d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{cases} v_t = -\frac{1}{4\pi R} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^1 b I'(\bar{\alpha}) d\bar{\alpha} \\ \quad \cdot \int_0^\infty \frac{\alpha - \bar{\alpha} \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) - \bar{\alpha} \bar{\varphi} \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\{b^2 \bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]\}^{3/2}} d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

In diesen Formeln ist in gewöhnlicher Bezeichnungsweise  $\Gamma'(\bar{\alpha})$  für  $d\Gamma/d\bar{\alpha}$  geschrieben worden.

Wir wollen jetzt untersuchen, ob diese Geschwindigkeitskomponenten am Schraubenflügel endlich sind oder nicht. Da es physikalisch unmöglich ist, daß Wirbelfäden unendlicher Wirbelintensität vom Schraubenflügel abgehen, so muß  $\Gamma'(\bar{\alpha})$  längs des ganzen Flügels endlich sein. Die Integration bis  $\infty$  in bezug auf  $\bar{\varphi}$  gibt zu keiner Singularität Anlaß, da die Integrande wenigstens wie  $1/\bar{\varphi}^2$  mit wachsendem  $\bar{\varphi}$  gegen Null abnehmen. Übrigens können möglicherweise Singularitäten auftreten, im Falle  $\alpha \neq 0$  nur dann, wenn gleichzeitig  $\bar{\varphi} = \varphi_k = 0$  und  $\bar{\alpha} = \alpha$ , und im Falle  $\alpha = 0$  nur dann, wenn gleichzeitig  $\bar{\varphi} = 0$  und  $\bar{\alpha} = 0$ ,  $\varphi_k$  aber beliebig ist.

Wir betrachten zuerst den Fall  $\varphi_k = 0$  und machen folgende beständig konvergente Entwicklung:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\{b^2\bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2 + 2\alpha\bar{\alpha}[1 - \cos\bar{\varphi}]\}^{3/2}} = \frac{1}{\{b^2 + \alpha\bar{\alpha}\}\bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2} \\ & + \frac{3}{2} \frac{2\alpha\bar{\alpha}}{\{b^2 + \alpha\bar{\alpha}\}\bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2} \left[ \frac{\bar{\varphi}^4}{4!} - \frac{\bar{\varphi}^6}{6!} + \dots \right] \\ & + \frac{15}{8} \frac{(2\alpha\bar{\alpha})^2}{\{b^2 + \alpha\bar{\alpha}\}\bar{\varphi}^2 + (\alpha - \bar{\alpha})^2} \left[ \frac{\bar{\varphi}^4}{4!} - \frac{\bar{\varphi}^6}{6!} + \dots \right]^2 + \dots \end{aligned}$$

Lassen wir, unter der Annahme  $\bar{\alpha} = \alpha$ ,  $\bar{\varphi}$  gegen Null abnehmen, verschwinden sämtliche Glieder der Entwicklung mit Ausnahme von den beiden, die  $\bar{\varphi}$  in der nullten und vierten Potenz im Zähler enthalten, welche unendlich werden. Auch die Zähler der Integranden entwickeln wir — immer im Falle  $\varphi_k = 0$  — in Reihen nach steigenden Potenzen von  $\bar{\varphi}$ . Dann führen wir die Integration in bezug auf  $\bar{\varphi}$  von 0 bis  $\delta$  und in bezug auf  $\bar{\alpha}$  von  $\alpha$  bis  $\alpha \pm \varepsilon$  aus, wo  $\delta$  und  $\varepsilon$  beliebig kleine positive Größen sind, d. h. wir führen die Integration über das Singularitätsgebiet aus. Wir schreiben dabei für  $\bar{\alpha}$  in der Nähe von  $\alpha$ :

$$\bar{\alpha} = \alpha + (\bar{\alpha} - \alpha),$$

und setzen  $\Gamma'(\bar{\alpha})$  in der Nähe von  $\bar{\alpha} = \alpha$  als analytisch voraus, was mit den unten gemachten Ansätzen für  $\Gamma(\bar{\alpha})$  übereinstimmt. Dann ist

$$\Gamma'(\bar{\alpha}) = \Gamma'(\alpha) + \sum_{i=1}^{\infty} h_i (\bar{\alpha} - \alpha)^i,$$

welche Reihe in der Nähe von  $\bar{\alpha} = \alpha$  konvergiert, wo also die Koeffizienten  $h_i$  endlich sind.

Unter diesen Umständen werden die Geschwindigkeitskomponenten endlich oder unendlich wie die folgenden Integrale über die Glieder der Integranden, die für  $\bar{\alpha} = \alpha$ ,  $\bar{q} = 0$  unendlich werden:

$$(5) \quad \int_0^{\pm \varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'^{i+1}}{\sqrt[3]{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\bar{q}^2 + \alpha'^{2/3}/2}} d\bar{q}.$$

$$(6) \quad \int_0^{\pm \varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'^i \cdot \bar{q}^3}{\sqrt[3]{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\bar{q}^2 + \alpha'^{2/3}/2}} d\bar{q}.$$

$$(7) \quad \int_0^{\pm \varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'^{i+1} \cdot \bar{q}^4}{\sqrt[3]{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\bar{q}^2 + \alpha'^{2/3}/2}} d\bar{q}.$$

Hier haben wir  $\bar{\alpha} - \alpha = \alpha'$  gesetzt, und  $i$  nimmt die Werte 0, 1, 2... $\infty$  an. Wir sehen leicht, daß  $v_a$  für  $\alpha \neq 0$  nie unendlich wird.

Betrachten wir zuerst das Integral (5). Man findet leicht für  $i = 0$ , wenn  $\varepsilon$  klein gegenüber  $\delta$  gewählt wird:

$$\begin{aligned} \int_0^{\pm \varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\alpha'}{\sqrt[3]{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\bar{q}^2 + \alpha'^{2/3}/2}} d\bar{q} &= \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{d\alpha'}{\alpha'} \frac{1}{\sqrt{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\delta^2 + \alpha'^2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{b^2 + \alpha^2}} \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{d\alpha'}{\alpha'} + \text{Glieder, die mit } \varepsilon \text{ verschwinden.} \end{aligned}$$

Für Punkte des Flügels zwischen der Achse und der Spitze ( $0 < \alpha < 1$ ) können wir die Integration in bezug auf  $\alpha'$  von  $-\varepsilon$  bis  $+\varepsilon$  ausführen, wobei das singuläre Glied ausfällt. Nur an der Achse ( $\alpha = 0$ ) und an der Spitze ( $\alpha = 1$ ) werden die Glieder der Komponenten der induzierten Geschwindigkeiten vom Typus (5) (mit  $i = 0$ ) unendlich. Lassen wir  $\alpha$  gegen 0 bzw. 1 heranrücken, so werden wie sonst die Integrale von  $\alpha' = -\alpha$  bis  $\alpha' = +\alpha$  bzw. von  $\alpha' = -(1-\alpha)$  bis  $\alpha' = 1-\alpha$  verschwinden, und der übrige Teil des Integrals von  $\alpha' = \alpha$  bis  $\alpha' = \varepsilon - \alpha$  bzw. von  $\alpha' = -\varepsilon + 1 - \alpha$  bis  $\alpha' = -(1-\alpha)$  wird unendlich wie  $\ln \alpha$  bzw.  $\ln(1-\alpha)$ .

Für  $i \geq 1$  wird das Integral, wie leicht einzusehen ist,

endlich, auch wenn die Integration von  $\alpha' = 0$  bis  $\alpha' = \pm \varepsilon$  ausgeführt wird.

Das Integral (6) wird, wenn  $i = 0$  und  $\varepsilon$  klein gegenüber  $\alpha$  und  $\delta$  ist:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\pm \varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\varphi^2 d\varphi}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{1/2}} \\ &= \int_0^{\pm \varepsilon} \left\{ \frac{\operatorname{Ar} \operatorname{Sin} \frac{\delta}{|\alpha'|} \sqrt{b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha'}}{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')^{1/2}} - \frac{\delta}{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha') \sqrt{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\delta^2 + \alpha'^2}} \right\} d\alpha' \\ &\sim \pm \frac{1}{(b^2 + \alpha^2)^{3/2}} \int_0^{\varepsilon} [\ln(\sqrt{b^2 + \alpha^2}\delta + \sqrt{(b^2 + \alpha^2)\delta^2 + \alpha'^2}) - \ln \alpha'] d\alpha' \pm \frac{\varepsilon}{(b^2 + \alpha^2)^{3/2}} \\ &\sim \pm \frac{\varepsilon}{(b^2 + \alpha^2)^{3/2}} \ln 2\sqrt{b^2 + \alpha^2} \delta \mp \frac{\varepsilon(\ln \varepsilon - 1) - \varepsilon}{(b^2 + \alpha^2)^{3/2}}. \end{aligned}$$

Das Integral (6) wird also endlich für  $i = 0$ . Dieses gilt um so mehr für  $i > 0$ .

Das Integral (7) wird für  $i = -1$ :

$$\begin{aligned} & \int_0^{\pm \varepsilon} d\alpha' \int_0^{\delta} \frac{\varphi^4 d\varphi}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{5/2}} = \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{\operatorname{Ar} \operatorname{Sin} \frac{\sqrt{b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha'}\delta}{|\alpha'|}}{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')^{5/2}} d\alpha' \\ & - \frac{1}{3} \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{4(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\delta^3 + 3\alpha'^2 \cdot \delta}{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')^2 [(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\delta^2 + \alpha'^2]^{3/2}} d\alpha'. \end{aligned}$$

Nur der Integrand des ersten Gliedes wird unendlich für  $\alpha' = 0$ . Dieses Glied gibt:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{\ln(\sqrt{b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha'}\delta + \sqrt{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\delta^2 + \alpha'^2})}{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')^{5/2}} d\alpha' \\ & - \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{\ln |\alpha'|}{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')^{5/2}} d\alpha' \sim \pm \varepsilon \frac{\ln(2\sqrt{b^2 + \alpha^2}\delta)}{(b^2 + \alpha^2)^{5/2}} \mp \frac{\varepsilon(\ln \varepsilon - 1)}{(b^2 + \alpha^2)^{5/2}}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist endlich, also kommt auch diese Eigenschaft dem Integral (7) für  $i = -1$  zu und um so mehr, wenn  $i > -1$ .

Wir haben also gezeigt, daß im Falle  $\varphi_k = 0$  die Integrale von den Typen (6) und (7) niemals und das Integral vom Typus (5) nur dann zu unendlichen Komponenten der indu-

zierten Geschwindigkeit Anlaß geben, wenn  $i = 0$  und  $\alpha = 0$  oder 1. Das Integral (5) mit  $i = 0$  kommt in den Ausdrücken (2) und (4) vor und zwar mit dem Faktor  $\Gamma'(\alpha)$  multipliziert. Wir können also schließen, daß sämtliche induzierten Geschwindigkeitskomponenten (2) bis (4) längs des Schraubenflügels zwischen den Endpunkten endlich werden. Dagegen werden an der Achse und an der Flügelspitze die Axial- und Tangentialkomponenten (2) und (4) unendlich wie  $\ln \alpha$  bzw.  $\ln(1 - \alpha)$ , wenn hier  $\Gamma'(0) \neq 0$  bzw.  $\Gamma'(1) \neq 0$ . Wenn aber der Zirkulationsgradient an der Achse und an der Flügelspitze Null ist, sind die genannten Geschwindigkeitskomponenten auch an diesen Stellen endlich. Es sei vorläufig dahingestellt, wie sich die Zirkulation an diesen Stellen wirklich ausbildet.

In dem Falle  $\varphi_k \neq 0$ ,  $\alpha = 0$  treten Integrale von denselben Typen auf und zwar in den Radial- und Tangentialkomponenten (3) und (4) solche vom Typus (5) mit  $i = 0$ . Doch verhindert die Nabe das Auftreten unendlicher Geschwindigkeiten an der Achse. Im Falle fehlender Nabe ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Annahme  $\Gamma'(0) = 0$  berechtigt ist.

Wir betrachten jetzt die Strömung relativ zum Schraubenflügel und zwar in einer Ebene, senkrecht zu der den Flügel ersetzenden Wirbellinie und im Abstand  $a$  von der Schraubenachse. Ein Diagramm der relativen Geschwindigkeiten der Strömung an der Wirbellinie selbst und der Kräfte auf ein Element derselben von der Länge  $da$  ist in Fig. 2 dargestellt und zwar von der Flügelspitze gegen die Schraubenachse gesehen. Die Schraube besitzt die Fortschrittsgeschwindigkeit  $U$  und die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , wobei die Umdrehungsrichtung der Schraube ihrer Fortschrittsrichtung zugeordnet ist wie die Umdrehungsrichtung einer rechtsgängigen Schraube zu ihrer Fortschrittsrichtung, d. h. die Schraube sei rechtsgängig. Der von diesem Flügелеlement abgehende Schraubenwirbelfaden (gestrichelte Linie) geht in Richtung der resultierenden Relativgeschwindigkeit unter dem Winkel  $\beta$  mit der Schraubenebene vom Flügel ab.

Nach dem Satze von Kutta und Joukowski über die Kraftwirkung einer Strömung auf Wirbellinien bekommen wir den Schub einer  $m$ -flügeligen Schraube, wenn zunächst von der Reibung abgesehen wird, als:

$$(8) \quad S = m \varrho \int_0^R \Gamma \left( \frac{a}{R} \right) (\omega a + v_i) da$$

und das Drehmoment:

$$(9) \quad M = m \varrho \int_0^R \Gamma \left( \frac{a}{R} \right) (U + v_i) a \cdot da.$$

Der Effektverlust ist:

$$(10) \quad \Delta N = \omega M - U S = m \varrho \int_0^R \Gamma \left( \frac{a}{R} \right) (\omega a v_i - U v_i) da.$$

Hier ist  $\varrho$  die Flüssigkeitsdichte.

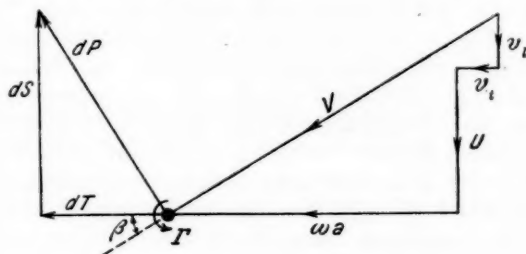


Fig. 2

Wir führen in (8)–(10) die Bezeichnungen (1) und die Werte (2)–(4) der induzierten Geschwindigkeitskomponenten ein. Schreibt man zur Abkürzung:

$$(11) \quad -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^\infty \frac{\{\bar{a} - \bar{a} \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) - \bar{a} \bar{\varphi} \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)\} d\bar{\varphi}}{\{b^2 \bar{\varphi}^2 + \alpha^2 + \bar{a}^2 - 2\alpha \bar{a} \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)\}^{3/2}} = \Phi(\alpha, \bar{a}, b, m),$$

$$(12) \quad -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^\infty \frac{\{\bar{a} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)\} d\bar{\varphi}}{\{b^2 \bar{\varphi}^2 + \alpha^2 + \bar{a}^2 - 2\alpha \bar{a} \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)\}^{3/2}} = \Psi(\alpha, \bar{a}, b, m),$$

so erhält man für Schub, Moment und Effektverlust die folgenden Ausdrücke:

$$(13) \quad \frac{S}{m \varrho} = \omega R^2 \int_0^1 \Gamma(\alpha) \cdot a da + \int_0^1 \int_0^1 b \Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) \Phi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} d\alpha.$$

$$(14) \quad \frac{M}{m \varrho} = U R^2 \int_0^1 \Gamma(\alpha) \cdot \alpha d\alpha + R \int_0^1 \int_0^1 \Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) \cdot \alpha \bar{\alpha} \cdot \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} d\alpha.$$

$$(15) \quad \frac{\Delta N}{m \varrho} = \int_0^1 \int_0^1 \Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) \{ \omega R \alpha \bar{\alpha} \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) - U b \Phi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) \} d\bar{\alpha} d\alpha.$$

Unsere Aufgabe ist jetzt, die Zirkulationsverteilung  $\Gamma(\alpha)$  längs des Flügels so zu bestimmen, daß bei gegebenen Werten der Flüssigkeitsdichte  $\varrho$ , des Schraubenhalbmessers  $R$ , der Flügelzahl  $m$ , der Fortschrittsgeschwindigkeit  $U$ , der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und des Schubes  $S$  der Effektverlust  $\Delta N$  ein Minimum wird.

Die geeignetste Methode, diese Variationsaufgabe zu behandeln, ist das Ritzsche Verfahren.<sup>1)</sup> Wir setzen die unbekannte Funktion  $\Gamma(\alpha)$  in Form einer Entwicklung nach einer vollständigen orthogonalen Funktionenfolge an. Wir wählen hier eine Folge von speziellen Kugelfunktionen, nehmen nur eine endliche Anzahl der Glieder mit und bestimmen die Koeffizienten so, daß unsere Minimumbedingung erfüllt wird. Der Bequemlichkeit halber können wir dann auch unsere Funktion als ein Polynom schreiben (Approximationssatz von Weierstraß) und seine Koeffizienten bestimmen. Da die Funktion  $\Gamma(\alpha)$  für  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  den Wert 0 annehmen soll, setzen wir an<sup>2)</sup>:

$$(16) \quad \Gamma(\alpha) = \sum_{\mu=0}^n \Gamma_{\mu} \alpha^{\mu+1} (1-\alpha),$$

also:

$$(16a) \quad \Gamma'(\alpha) = \sum_{\mu=0}^n \Gamma_{\mu} \alpha^{\mu} [(\mu+1) - (\mu+2)\alpha],$$

$$\Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) = \sum_{\mu, \nu=0}^n \Gamma_{\mu} \Gamma_{\nu} \alpha^{\mu+1} (1-\alpha) \bar{\alpha}^{\nu} [(\nu+1) - (\nu+2)\bar{\alpha}],$$

wo  $\Gamma_{\mu}$  ( $\mu = 0, 1 \dots n$ ) die zu bestimmenden konstanten Koeffizienten sind.

Wir schreiben ferner:

$$(17) \quad c_{\mu, \nu}(b, m) = \int_0^1 \int_0^1 \alpha^{\mu+1} (1-\alpha) \bar{\alpha}^{\nu} [(\nu+1) - (\nu+2)\bar{\alpha}] b \Phi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} d\alpha.$$

1) Journ. f. reine u. angew. Math. Bd. 135. 1909.

2) Es kann auch  $\Gamma(\alpha) = \sum_{\mu=0}^n \Gamma_{\mu} \alpha^{2\mu+1} (1-\alpha^2)$  angesetzt werden.

$$(18) \quad d_{\mu, \nu}(b, m) = \int_0^1 \int_0^1 \alpha^{\mu+2} (1-\alpha) \bar{\alpha}^{\nu+1} [(\nu+1) - (\nu+2)\bar{\alpha}] \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} d\alpha.$$

Wenn wir das Polynom (16) und die Bezeichnungen (17) und (18) in (13)–(15) einführen und gleichzeitig die einfache Integration in (13) und (14) ausführen, bekommen wir:

$$(19) \quad \frac{S}{m \varrho} = \omega R^2 \sum_{\mu=0}^n \frac{F_{\mu}}{(\mu+3)(\mu+4)} + \sum_{\mu, \nu=0}^n F_{\mu} F_{\nu} \cdot c_{\mu, \nu}(b, m).$$

$$(20) \quad \frac{M}{m \varrho} = U R^2 \sum_{\mu=0}^n \frac{F_{\mu}}{(\mu+3)(\mu+4)} + R \sum_{\mu, \nu=0}^n F_{\mu} F_{\nu} \cdot d_{\mu, \nu}(b, m).$$

$$(21) \quad \frac{AN}{m \varrho} = \sum_{\mu, \nu=0}^n F_{\mu} F_{\nu} [\omega R d_{\mu, \nu}(b, m) - U c_{\mu, \nu}(b, m)] \\ = \sum_{\mu, \nu=0}^n F_{\mu} F_{\nu} \cdot f_{\mu, \nu}(\omega R, U, b, m),$$

wo wir die verkürzende Bezeichnung:

$$(22) \quad f_{\mu, \nu}(\omega R, U, b, m) = \omega R d_{\mu, \nu}(b, m) - U c_{\mu, \nu}(b, m)$$

eingeführt haben.

Der Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\beta$  und den relativen Geschwindigkeitskomponenten am Schraubenflügel ist (vgl. Fig. 2):

$$(23) \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{U + v_t}{\omega a + v_t} = \frac{U + w}{\omega a}$$

oder:

$$(24) \quad b = \frac{a}{R} \operatorname{tg} \beta = \frac{U + w}{\omega R}.$$

Hier ist:

$$(24a) \quad w = v_t - v_i \operatorname{tg} \beta = \frac{v_i \cos \beta - v_t \sin \beta}{\cos \beta} = \frac{v_n}{\cos \beta},$$

wo  $v_n$  die Komponente der induzierten Geschwindigkeit senkrecht zur abgehenden Schraubenwirbelfläche ist.

Die Betzsche Minimumbedingung für eine schwach belastete Schraube besteht gerade in der Aussage, daß die durch (24a) erklärte Größe  $w$  längs des Flügels konstant sei. Die Formulierung, die Betz der Anschaulichkeit halber seiner Aussage gibt, und die wir oben wiedergegeben haben, gilt selbstverständlich nicht längs der ganzen Länge der Schrauben-

wirbelfläche. Die Betzsche Aussage in ihrer scharfen Form gilt jedoch unabhängig von der Flügelzahl. Wenn die Betzsche Bedingung erfüllt ist, lehrt Gleichung (23), daß die abgehende Wirbelfläche auch bei der stark belasteten Schraube wenigstens in der Nähe des Flügels eine Schraubenfläche ist, wie wir vorausgesetzt haben, und  $b$  [vgl. (24)] bekommt dann die Bedeutung des Steigungstangens am äußeren Rande der Schraubenfläche.

Bei der Herleitung der Minimumbedingung wollen wir zuerst in Übereinstimmung mit den früheren Verfassern auf diesem Gebiete die induzierten Geschwindigkeiten gegenüber den Fortschritts- und Umfangsgeschwindigkeiten der Schraube vernachlässigen, und die so erhaltene Bedingung auch für die stark belastete Schraube anwenden. Dieses Verfahren sei vorläufig berechtigt, da ja eine kleine Abweichung vom genauen Minimumpunkt nur sehr geringe Vergrößerung des Effektverlustes verursacht. Da auch der Effektverlust durch Reibung nur klein ist gegenüber dem gesamten Effektverlust (bei einem Versuch von Helmbold z. B. etwa 4 Proz.), sehen wir bei der Herleitung der Minimumbedingung von der Reibung ab. Tatsächlich wird unsere Minimumbedingung dann mit der von Betz abgeleiteten übereinstimmen, doch wird unsere Methode, im Gegensatz zu der Betzschen, die Berechnungen für eine Schraube mit endlicher Flügelzahl ermöglichen.

So verfahrend bekommen wir die folgenden  $n + 1$  notwendigen Bedingungen für  $\Delta N = \min.$  bei  $S = \text{konst.}$ :

$$(25) \quad \frac{\partial (\Delta N - \lambda S)}{\partial \Gamma_k} = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, n),$$

wo  $\lambda$  eine von den  $\Gamma_k$  unabhängige Größe ist. Laut unserer Voraussetzung wird dabei die Doppelsomme in  $S$  [vgl. (19)] vernachlässigt, und die Größe  $b$  wird als unabhängig von den  $\Gamma_k$  behandelt [vgl. (24)]. Ausgeschrieben lautet also (25):

$$(26) \quad \sum_{\mu=0}^n \frac{\Gamma_{\mu}}{\lambda} (f_{\mu,k} + f_{k,\mu}) = \frac{\omega R^3}{(k+3)(k+4)} \quad (k = 0, 1, \dots, n).$$

Aus diesen  $n + 1$  Gleichungen lösen wir die  $n + 1$  Größen  $\Gamma_{\mu}/\lambda$ . Dieses ist hier immer möglich, da die Determinante des Gleichungssystems (26) immer von Null verschieden ist.

Wäre nämlich die Determinante des Gleichungssystems Null, so würde das (26) entsprechende homogene Gleichungssystem eine nicht triviale Lösung besitzen. Wenn wir diese homogenen Gleichungen der Reihe nach mit  $\Gamma_0, \Gamma_1, \dots, \Gamma_n$  multiplizieren und die Gleichungen addieren, ergibt sich:

$$(27) \quad \sum_{\mu, \nu=0}^n \Gamma_\mu \Gamma_\nu (f_{\mu, \nu} + f_{\nu, \mu}) = 2 \sum_{\mu, \nu=0}^n \Gamma_\mu \Gamma_\nu \cdot f_{\mu, \nu} = 0,$$

d. h. die quadratische Form (21), die den kinetischen Effektverlust der Schraube darstellt, würde Null sein auch für Werte der Koeffizienten  $\Gamma_\mu$  ( $\mu = 0, 1, \dots, n$ ), die nicht sämtlich Null sind. Dieses ist aber eine physikalische Unmöglichkeit; es ist nämlich offenbar, daß, sobald die Koeffizienten nicht alle Null sind und daher die Zirkulation längs des Flügelblattes nicht identisch verschwindet, ein Bewegungszustand in der Flüssigkeit hinter der Schraube zurückbleiben muß, dessen immer positiver Inhalt an kinetischer Energie pro Längeneinheit gerade der kinetische Effektverlust der Schraube ist. Also ist die quadratische Form (21) immer positiv, und die Annahme, daß die Determinante des Gleichungssystems (26) verschwindet, war falsch.

Nachdem die Größen  $\Gamma_\mu/\lambda$  aus dem linearen Gleichungssystem (26) gelöst sind — sagen wir ihre Werte seien  $\gamma_\mu$  — führen wir die Werte  $\Gamma_\mu = \lambda \cdot \gamma_\mu$  in die Gleichung (19) ein, und bestimmen die Größe  $\lambda$  aus dieser Gleichung so, daß der Schub  $S$  seinen gegebenen Wert bekommt. Wenn es sich um eine stark belastete Schraube handelt, muß dabei selbstverständlich auch die Doppelsumme in (19) berücksichtigt werden, und wir bekommen zur Bestimmung von  $\lambda$  die folgende quadratische Gleichung:

$$(28) \quad \frac{S}{m \varrho} = \omega R^2 \lambda \sum_{\mu=0}^n \frac{\gamma_\mu}{(\mu+3)(\mu+4)} + \lambda^2 \sum_{\mu, \nu=0}^n \gamma_\mu \gamma_\nu c_{\mu, \nu}.$$

Da das Glied in  $\lambda^2$  ziemlich klein gegenüber dem in  $\lambda$  ist, so kann hier vielleicht ein Lösungsverfahren mit sukzessiver Annäherung bequem sein. Für eine schwach belastete Schraube kommt nur das erste Glied im Ausdrucke des Schubes in Frage.

Wir können jetzt unsere gestellte Aufgabe als wesentlich gelöst betrachten, doch unter zwei Voraussetzungen: erstens, daß wir uns mit einer endlichen Anzahl Glieder der Entwicklung der Zirkulationsfunktion begnügen, und zweitens, daß wir die Funktionen  $c_{\mu,\nu}(b,m)$  und  $d_{\mu,\nu}(b,m)$  auswerten können.

Die Frage der Konvergenz der Entwicklung der Zirkulationsfunktion gegen eine Grenzfunktion wollen wir hier wenigstens vorläufig unterlassen, und wir wenden uns anstatt dessen der Auswertung der Funktionen  $c_{\mu,\nu}(b,m)$  und  $d_{\mu,\nu}(b,m)$  zu, bevor wir im letzten Teil dieser Arbeit den Rechnungsgang und die erreichbare Annäherung erläutern. Diese Funktionen sind von den Gleichungen (17) und (18) in Verbindung mit (11) und (12) erklärt.

Wir haben oben gezeigt, daß die induzierten Geschwindigkeitskomponenten (2)–(4) längs des Flügels zwischen der Achse und der Spitze endlich sind, an diesen Stellen aber unendlich wie  $\ln \alpha$  bzw.  $\ln(1 - \alpha)$  werden. In den Ausdrücken (17) und (18) werden aus denselben Gründen die Integrale in bezug auf  $\bar{\alpha}$  unendlich höchstens für  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  und zwar wie  $\ln \alpha$  und  $\ln(1 - \alpha)$ . Wegen der Faktoren  $\alpha$  und  $1 - \alpha$  der Integranden ist also die Integration in bezug auf  $\alpha$  über einen singularitätsfreien Ausdruck auszuführen. Die Integration in bezug auf  $\alpha$  in den Ausdrücken (17) und (18) für  $c_{\mu,\nu}$  und  $d_{\mu,\nu}$  über einen infinitesimalen Bereich um die Punkte  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$ , d. h. um die Singularitäten der induzierten Geschwindigkeiten, gibt also ein mit dem Bereiche gegen Null konvergierendes Ergebnis. Da die Singularitäten der induzierten Geschwindigkeiten also bei den Integrationen ausfallen, werden wir uns im folgenden auch nicht nur auf den Fall  $I''(0) = I''(1) = 0$  beschränken.

Bei der Auswertung der Ausdrücke (17) und (18) werden wir die Integrationsfolge verändern und zuerst die Integrationen in bezug auf  $\bar{\alpha}$  und  $\alpha$  und zuletzt die in bezug auf  $\bar{\varphi}$  ausführen. Es ist unmittelbar klar, daß für die Teile des Integrals, wo  $\bar{\varphi} \rightarrow \infty$ , diesem Verfahren kein Bedenken im Wege steht; die Singularitäten für  $\bar{\alpha} = \alpha$ ,  $\bar{\varphi} = 0$  aber erfordern eine besondere Untersuchung.

Durch die vorangehenden Untersuchungen ist festgestellt worden, daß eine Integration über einen infinitesimalen Be-

reich der  $\alpha$ -Werte um die Singularitäten zuerst in bezug auf  $\bar{\varphi}$ , dann in bezug auf  $\bar{\alpha}$  und schließlich in bezug auf  $\alpha$  ein Ergebnis gibt, das mit dem Bereiche gegen Null geht. Wir wollen jetzt untersuchen, ob eine entsprechende Integration über ein infinitesimales Bereich um die Singularitäten zuerst in bezug auf  $\bar{\alpha}$ , dann in bezug auf  $\alpha$  und schließlich in bezug auf  $\bar{\varphi}$  ein mit dem Bereiche gegen Null konvergierendes Resultat liefert. In solchem Falle ist die erwähnte Änderung der Integrationsfolge berechtigt.

Wir untersuchen das folgende in (17) und (18) mit veränderter Integrationsfolge vorkommende Integral, das dem Singularitätstypus (5) entspricht:

$$(29) \quad \int_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \int_0^{\pm\varepsilon} \frac{\alpha'^i + 1 d\alpha'}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{3/2}} \quad (i=0, 1, \dots)$$

wo  $\delta$  und  $\varepsilon$  beliebige kleine positive Zahlen sind.

Wir betrachten zuerst den Fall  $i=0$ :

$$\begin{aligned} & \int_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \int_0^{\pm\varepsilon} \frac{\alpha' d\alpha'}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\varphi^2 + \alpha'^2\}^{3/2}} \\ &= \int_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \left\{ \int_0^{\pm\varepsilon} \frac{\left(\alpha' + \frac{\alpha\varphi^2}{2}\right) d\alpha'}{\left\{\left(\alpha' + \frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2 - \frac{\alpha^2\varphi^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\varphi^2\right\}^{3/2}} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\alpha\varphi^2}{2} \int_0^{\pm\varepsilon} \frac{d\alpha'}{\left\{\left(\alpha' + \frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2 - \frac{\alpha^2\varphi^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\varphi^2\right\}^{3/2}} \right\} \\ &= \int_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \left\{ - \int_{\alpha'=0}^{\alpha'=\pm\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{\left(\alpha' + \frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2 - \frac{\alpha^2\varphi^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\varphi^2}} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\alpha\varphi^2}{2} \frac{1}{(b^2 + \alpha^2)\varphi^2 - \frac{\alpha^2\varphi^4}{4}} \int_{\alpha'=0}^{\alpha'=\pm\varepsilon} \frac{\alpha' + \frac{\alpha\varphi^2}{2}}{\sqrt{\left(\alpha' + \frac{\alpha\varphi^2}{2}\right)^2 - \frac{\alpha^2\varphi^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\varphi^2}} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \int_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \left\{ \frac{1}{\sqrt{(b^2 + \alpha^2 \pm \alpha \varepsilon) \bar{\varphi}^2 + \varepsilon^2}} - \frac{1}{\sqrt{b^2 + \alpha^2} \bar{\varphi}} \right. \\
&\quad + \frac{\alpha \left( \pm \varepsilon + \frac{\alpha \bar{\varphi}^2}{2} \right)}{2 \left( b^2 + \alpha^2 - \frac{\alpha^2 \bar{\varphi}^2}{4} \right) \sqrt{(b^2 + \alpha^2 \pm \alpha \varepsilon) \bar{\varphi}^2 + \varepsilon^2}} \\
&\quad \left. - \frac{\alpha^2 \bar{\varphi}}{4 \left( b^2 + \alpha^2 - \frac{\alpha^2 \bar{\varphi}^2}{4} \right) \sqrt{b^2 + \alpha^2}} \right\}.
\end{aligned}$$

Die einmal integrierten Glieder sind mit Ausnahme des zweiten endlich im ganzen Integrationsgebiet. Für  $0 < \alpha < 1$  können wir die Integration in bezug auf  $\alpha'$  von  $-\varepsilon$  bis  $+\varepsilon$  ausführen, und dann ist unmittelbar zu erkennen, daß alle in bezug auf  $\alpha'$  integrierten Glieder auch für  $\bar{\varphi} \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$  endlich bleiben, indem sich immer zwei und zwei ins Unendliche wachsende Glieder einander aufheben. Das Ergebnis von einer Integration über einen infinitesimalen Bereich strebt also in diesem Falle mit dem Bereich gegen Null. Für  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  aber wird das zweite integrierte Glied im Integrationsgebiet unendlich. Lassen wir  $\alpha$  gegen 0 bzw. 1 streben, fallen die Integrale in bezug auf  $\alpha'$  von  $\alpha' = -\alpha$  bis  $\alpha' = \alpha$  bzw. von  $\alpha' = -(1-\alpha)$  bis  $\alpha' = 1-\alpha$  endlich aus und streben mit  $\varepsilon$  und mit dem Integrationsgebiet in  $\alpha$  oder  $\bar{\varphi}$  dem Wert Null zu. Der übrige Teil des Integrals von  $\alpha' = \alpha$  bis  $\alpha' = \varepsilon - \alpha$  bzw. von  $\alpha' = -\varepsilon + 1 - \alpha$  bis  $\alpha' = -(1-\alpha)$  wird unendlich höchstens wie  $1/\alpha$  bzw.  $1/(1-\alpha)$ . Wegen der Faktoren  $\alpha$  und  $1-\alpha$  im Integranden ist also die Integration in bezug auf  $\alpha$  über einen singularitätsfreien Ausdruck auszuführen. Das Ergebnis der Integration in bezug auf  $\alpha$  strebt also gegen Null zugleich mit dem Integrationsbereich in  $\alpha$  oder  $\bar{\varphi}$ , auch wenn dieser Bereich sich bis an die Singularitätsstellen  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  der induzierten Geschwindigkeiten erstrecken. Dasselbe gilt selbstverständlich um so mehr von dem Integrale (29), wenn  $i > 0$  ist.

Dem Integrale (6) entsprechend, haben wir auch das Integral:

$$(30) \quad \int_0^{\delta} d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \int_0^{\pm \varepsilon} \frac{\alpha'^i \bar{\varphi}^2 d\alpha'}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha \alpha') \bar{\varphi}^2 + \alpha'^2\}^{1/2}} \quad (i = 0, 1, \dots)$$

zu untersuchen. Dieses Integral ist, abgesehen von dem Faktor  $-\frac{\alpha}{2}$ , für  $i = 0$  dasselbe wie das zweite von den Integralen, in die wir eben das Integral (29) bei  $i = 0$  zerlegt haben und von dem wir gezeigt haben, daß es mit dem Integrationsgebiet verschwindet. Dieses gilt selbstverständlich auch hier um so mehr für  $i > 0$ .

Wenden wir uns schließlich dem Integrale:

$$(31) \quad \int_0^\delta d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha(1-\alpha) d\alpha \int_0^{\pm\epsilon} \frac{\alpha^{i+1} \bar{\varphi}^4 d\alpha'}{\{(b^2 + \alpha^2 + \alpha\alpha')\bar{\varphi}^2 + \alpha'^2\}^{5/2}} \quad (i = 0, 1, \dots)$$

zu, das dem Integrale (7) entspricht. Wir bekommen für  $i = -1$ , wenn  $\delta$  klein ist:

$$\begin{aligned} & \left| \int_0^{\pm\epsilon} \frac{\bar{\varphi}^4 d\alpha'}{\left\{ \left( \alpha' + \frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2} \right)^2 - \frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\bar{\varphi}^2 \right\}^{5/2}} \right| \\ & < \left| \frac{\bar{\varphi}^4}{(b^2 + \alpha^2)\bar{\varphi}^2 - \frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4}} \int_0^{\pm\epsilon} \frac{d\alpha'}{\left\{ \left( \alpha' + \frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2} \right)^2 - \frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\bar{\varphi}^2 \right\}^{3/2}} \right| \\ & = \frac{1}{\left\{ (b^2 + \alpha^2) - \frac{\alpha^2\bar{\varphi}^2}{4} \right\}^2} \cdot \left| \frac{\pm\epsilon + \frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2}}{\sqrt{\left( \pm\epsilon + \frac{\alpha\bar{\varphi}^2}{2} \right)^2 - \frac{\alpha^2\bar{\varphi}^4}{4} + (b^2 + \alpha^2)\bar{\varphi}^2}} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\alpha\bar{\varphi}}{2\sqrt{b^2 + \alpha^2}} \right|. \end{aligned}$$

Die integrierten Glieder sind also hier endlich, und das Ergebnis verschwindet mit dem Integrationsgebiet in  $\alpha$  oder  $\bar{\varphi}$ . Dieses gilt um so mehr für  $i \geq 0$ .

Wir haben also gezeigt, daß die beabsichtigte Veränderung der Integrationsfolge in (17) und (18) zulässig ist, und wir schreiben nunmehr die Funktionen  $c_{\mu,\nu}(b,m)$  und  $d_{\mu,\nu}(b,m)$ :

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{\mu,\nu} &= -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^\infty d\bar{\varphi} \int_0^1 b d\alpha \int_0^1 \bar{\alpha}^{\mu+1} (1-\bar{\alpha}) \alpha^\nu [(v+1) - (v+2)\alpha] \\ & \quad \cdot \frac{\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) - \alpha\bar{\varphi} \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2\}^{3/2}} d\bar{\alpha}. \end{aligned} \right.$$

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} d_{\mu, \nu} = & -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^{\infty} d\bar{\varphi} \int_0^1 d\alpha \int_0^1 \alpha^{\mu+2} (1-\alpha) \bar{\alpha}^{\nu+1} [(\nu+1) - (\nu+2)\bar{\alpha}] \\ & \cdot \frac{\bar{\alpha} - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)}{\{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2\}^{3/2}} d\bar{\alpha}. \end{aligned} \right.$$

Im Ausdrucke (32) haben wir ferner  $\alpha$  und  $\bar{\alpha}$  vertauscht, also die Integrationsfolge zwischen  $\alpha$  und  $\bar{\alpha}$  verändert. Daß dieses zulässig ist, sieht man unmittelbar aus der oben durchgeführten Untersuchung des Integrals über das Singularitätsgebiet. Den Integralen in bezug auf  $\alpha'$ , die oben endlich blieben, entsprechen hier Integrale, die gleichfalls endlich bleiben, und den Integralen in  $\alpha'$ , die dort für  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  unendlich wurden, aber wegen der Faktoren  $\alpha$  und  $(1 - \alpha)$  keine Singularitäten bei der fortgesetzten Integration aufwiesen, entsprechen hier Integrale, die wegen der Faktoren  $\bar{\alpha}$  und  $(1 - \bar{\alpha})$  im Integranden vom Typus (29) sind, aber mit  $i = 1$  anstatt  $i = 0$ . Diese Integrale verschwinden wie vorher mit dem Integrationsbereich, und die vorgenommene Veränderung der Integrationsfolge ist auch hier zulässig.

Die Ausdrücke (32) und (33) wollen wir im allgemeinen Fall nicht formelmäßig auswerten. Was für spezielle Werte von  $\mu$  und  $\nu$  eine ziemlich einfache Sache ist, führt im allgemeinen Fall auf sehr lange und unübersichtliche Formeln. Daher sollen für den allgemeinen Fall (32) und (33) nur in großen Zügen behandelt werden und näher nur auf die auftretenden Integraltypen eingegangen werden. Die speziellen Fälle werden dann unschwer erledigt nach einfachen Koeffizientenbestimmungen vorgenommener Entwicklungen.

Wir schreiben die Zähler der Integranden in (32) und (33) als Summen von Potenzen von  $\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)$  und bekommen dann Integrale folgender Typen:

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \cos^{\mu'+1-l}(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^{\mu'+\nu'+1-l} d\alpha \\ & \cdot \int_0^1 \frac{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)]^{l+1} d\bar{\alpha}}{\{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2\}^{3/2}} \end{aligned} \right.$$

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi} \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^{\mu'+1-l}(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^{\mu'+\nu'+2-l} d\alpha \\ & \cdot \int_0^1 \frac{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^l d\bar{\alpha}}{\{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2\}^{3/2}} \end{aligned} \right.$$

wo:

$$\mu', \nu' = 0, 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, \mu' + 1.$$

Diese beiden Integraltypen lassen sich schreiben:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^{\delta} \sin^{\delta}(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^l(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^j d\alpha \\ & \cdot \int_0^1 \frac{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^l d\bar{\alpha}}{\{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2\}^{3/2}} \end{aligned} \right.$$

$$\delta = 0, 1, \quad i, j, l = 0, 1, 2, \dots$$

Durch partielle Integration bekommen wir in bezug auf  $\bar{\alpha}$  integrierte Glieder vom Typus:

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^{\delta} \sin^{\delta}(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^l(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^j [\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^m \\ & \cdot \{[\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2\}^{n-\frac{1}{2}} d\alpha \\ & \delta, \bar{\alpha}_0 = 0, 1, \quad i, j, l, m, n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right.$$

und, wenn  $l$  gerade ist, noch ein Glied vom Typus:

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^{\delta} \sin^{\delta}(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^l(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^j d\alpha \\ & \cdot \int_0^1 \{[\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) \\ & + b^2 \bar{\varphi}^2\}^{p-\frac{3}{2}} d\bar{\alpha}, \end{aligned} \right.$$

mit  $p = \frac{1}{2}l = 0, 1, \dots$ Wir setzen in (38) im Falle  $p = 0$  [wo laut (35)  $\delta = 1$ ]:

$$\operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\bar{\alpha} - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2}} = z,$$

und im Falle  $p = 1, 2, \dots$

$$\Re \sin \frac{\bar{\alpha} - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2}} = u.$$

Wir werden dann auf Integrale von den Typen:

$$\int \cos z \, dz$$

und

$$\int \cos^{2p-2} u \, du$$

geführt, und durch Integration bzw. wiederholte partielle Integrationen dieser Ausdrücke finden wir leicht, daß (38) sich durch Integrale folgender Typen darstellen läßt:

$$(39) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\infty \bar{\varphi} \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) \, d\bar{\varphi} \\ & \cdot \int_0^1 \alpha^j \frac{[\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)] \, d\alpha}{[\alpha^2 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2] \sqrt{[\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)]^2 + \alpha^2 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2}}. \end{aligned} \right.$$

$$(40) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\infty \bar{\varphi}^3 \sin^3(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) \, d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^j \{ \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) \\ & + b^2 \bar{\varphi}^2 \}^q [\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)] \{ [\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 \\ & + \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \}^{r + \frac{1}{2}} \, d\alpha. \end{aligned} \right.$$

$$(41) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\infty \bar{\varphi}^3 \sin^3(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) \, d\bar{\varphi} \int_0^1 \alpha^j \{ \alpha^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) \\ & + b^2 \bar{\varphi}^2 \}^q \Re \sin \frac{\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2}} \, d\alpha. \end{aligned} \right.$$

$$\delta, \bar{\alpha}_0 = 0, 1. \quad i, j, q, r = 0, 1, 2, \dots$$

Werden in (37) und (39) bis (41) die Binome und in (37) und (40) auch die auftretenden Potenzen von  $\alpha$  um

$$\alpha = \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)$$

entwickelt, so werden die Integrale (37), (39) bis (41) auf folgende Integraltypen zurückgeführt:

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^t (\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i (\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \\ & \cdot \int_0^1 [\alpha - \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{\varphi} - \varphi_k)]^m \{ [\alpha - \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 \\ & \quad + \bar{\alpha}_0^2 \sin^2 (\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \}^{n - \frac{1}{2}} d\alpha, \end{aligned} \right.$$

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^t (\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i (\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \\ & \cdot \int_0^1 \frac{\alpha^m d\alpha}{[\alpha^2 \sin^2 (\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2] \sqrt{[\alpha - \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \bar{\alpha}_0^2 \sin^2 (\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2}}, \end{aligned} \right.$$

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^t (\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i (\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \\ & \cdot \int_0^1 \alpha^m \operatorname{Ar} \operatorname{Sin} \frac{\bar{\alpha}_0 - \alpha \cos (\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2 (\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2}} d\alpha, \end{aligned} \right.$$

mit  $\bar{\alpha}_0 = 0, 1$ .

$i, m, n, s, t = 0, 1, 2, \dots$  [Auch in (43) geben wir  $s$  und  $t$  diese Werte anstatt 1, da wir unten doch dieses allgemeinere Integral zu behandeln haben.]

Zuerst behandeln wir die Integrale vom Typus (42). Durch partielle Integration bekommen wir in bezug auf  $\alpha$  integrierte Glieder vom Typus:

$$(45) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^t (\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i (\bar{\varphi} - \varphi_k) [\alpha_0 \\ & \quad - \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{\varphi} - \varphi_k)]^p \{ [\alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 \\ & \quad + \bar{\alpha}_0^2 \sin^2 (\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \}^{q + \frac{1}{2}} d\bar{\varphi}, \end{aligned} \right.$$

mit  $\bar{\alpha}_0, \alpha = 0, 1$ .

$i, p, q, s, t = 0, 1, 2, \dots$

und, falls  $m$  gerade ist, auch ein in bezug auf  $\alpha$  unintegriertes Glied vom Typus:

$$\int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^t(\bar{q} - q_k) \cos^i(\bar{q} - q_k) d\bar{q} \\ \cdot \int_0^1 \{[\alpha - \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{q} - q_k)]^2 + \bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{q} - q_k) + b^2 \bar{q}^2\}^{r-\frac{1}{2}} d\alpha,$$

mit  $i, r, s, t = 0, 1, 2, \dots$

Dieses Integral ist in bezug auf  $\alpha$  von demselben Typus wie (38) in bezug auf  $\bar{\alpha}$  im Falle  $p \geq 1$  und gibt also bei Integration in bezug auf  $\alpha$  Integrale folgender Typen:

$$\int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^t(\bar{q} - q_k) \cos^i(\bar{q} - q_k) \{ \bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{q} - q_k) \\ + b^2 \bar{q}^2 \}^q \{ \alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{q} - q_k) \} \{ [\alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{q} - q_k)]^2 \\ + \bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{q} - q_k) + b^2 \bar{q}^2 \}^{r+\frac{1}{2}} d\bar{q}, \\ \int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^t(\bar{q} - q_k) \cos^i(\bar{q} - q_k) \{ \bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{q} - q_k) \\ + b^2 \bar{q}^2 \}^q \operatorname{Ar} \operatorname{Sin} \frac{\alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{q} - q_k)}{\sqrt{\bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{q} - q_k) + b^2 \bar{q}^2}} d\bar{q},$$

mit  $i, q, r, s, t = 0, 1, 2, \dots$

Wenn hier und in (45) die Binome und Trinome entwickelt werden, bekommt man schließlich von (42) die folgenden Integraltypen:

$$(46) \quad \left\{ \int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^t(\bar{q} - q_k) \right. \\ \left. \cdot \cos^i(\bar{q} - q_k) \sqrt{b^2 \bar{q}^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{q} - q_k) + \alpha_0^2 + \bar{\alpha}_0^2} d\bar{q}, \right.$$

$$(47) \quad \left\{ \int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^t(\bar{q} - q_k) \right. \\ \left. \cdot \cos^i(\bar{q} - q_k) \operatorname{Ar} \operatorname{Sin} \frac{\alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{q} - q_k)}{\sqrt{\bar{\alpha}_0^2 \sin^2(\bar{q} - q_k) + b^2 \bar{q}^2}} d\bar{q}, \right.$$

mit  $\alpha_0, \bar{\alpha}_0 = 0, 1$ .

$i, s, t = 0, 1, 2, \dots$

Dann behandeln wir die Integrale vom Typus (44). Wir führen eine partielle Integration aus, indem wir zuerst den

Faktor  $\alpha^m$  integrieren. So bekommen wir ein in bezug auf  $\alpha$  integriertes Glied von demselben Typus wie (47) und ein unintegriertes Glied, das aus Integralen vom Typus (43) zusammengesetzt ist; diesen Typus haben wir also jetzt schließlich zu behandeln.

Wir schreiben das Integral (43):

$$\int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^{t-2}(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \\ \cdot \int_0^1 \frac{\alpha^m d\alpha}{\left[ \alpha^2 + \frac{b^2 \varphi^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{[\alpha - \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \varphi^2}}.$$

Wir entwickeln  $\alpha^m$  — oder  $\alpha^{m-1}$ , wenn  $m$  ungerade ist — nach Potenzen von  $\alpha^2 + \frac{b^2 \varphi^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)}$  und werden so auf Integrale vom Typus:

$$\int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^r(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \\ \cdot \int_0^1 \frac{\left[ \alpha^2 + b^2 \frac{\varphi^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right]^{n-1} \alpha^\delta d\alpha}{\sqrt{[\alpha - \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \varphi^2}},$$

$$\tau = \dots - 2, -1, 0, 1, 2, \dots$$

$$s, i, n = 0, 1, 2, \dots; \quad \delta, \bar{a}_0 = 0, 1$$

geführt. Ferner entwickeln wir, wenn  $n \geq 1$ , den Zähler und die Potenzen von  $\alpha$  um den Punkt  $\alpha = \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)$  und kommen so zu dem Integraltypus:

$$(48) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \bar{\varphi}^s \sin^r(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos^i(\bar{\varphi} - \varphi_k) d\bar{\varphi} \\ & \cdot \int_0^1 \frac{[\alpha - \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^p d\alpha}{\sqrt{[\alpha - \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]^2 + \bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \varphi^2}} \end{aligned} \right.$$

und für  $n = 0$  zu:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^r (\bar{q} - q_k) \cos^i (\bar{q} - q_k) d\bar{q} \\ \cdot \int_0^1 \frac{\alpha^{\delta} d\alpha}{\left[ \alpha^2 + \frac{b^2 \bar{q}^2}{\sin^2 (\bar{q} - q_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{q} - q_k) + \bar{\alpha}_0^2 + b^2 \bar{q}^2}} \end{array} \right.$$

mit  $\delta, \bar{\alpha}_0 = 0, 1$ .

$$\tau = \dots - 2, -1, 0, 1, 2, \dots; \quad i, p, s = 0, 1, 2, \dots$$

Das Integral (48) ist in bezug auf  $\alpha$  von demselben Typus wie (42); es wird also auf die folgenden Integrale in  $\bar{q}$ , entsprechend (46) und (47), zurückgeführt:

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^r (\bar{q} - q_k) \\ \cdot \cos^i (\bar{q} - q_k) \sqrt{b^2 \bar{q}^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{q} - q_k) + \alpha_0^2 + \bar{\alpha}_0^2} d\bar{q}, \end{array} \right.$$

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} \bar{q}^s \sin^r (\bar{q} - q_k) \cos^i (\bar{q} - q_k) \{ \ln [\alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{q} - q_k) \\ + \sqrt{b^2 \bar{q}^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos (\bar{q} - q_k) + \bar{\alpha}_0^2 + \alpha_0^2}] \\ - \frac{1}{2} \ln [\bar{\alpha}_0^2 \sin^2 (\bar{q} - q_k) + b^2 \bar{q}^2] \}, \end{array} \right.$$

mit  $i, s = 0, 1, 2, \dots$

$$\tau = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots; \quad \alpha_0, \bar{\alpha}_0 = 0, 1.$$

Die Integraltypen (50) und (51) fassen in sich natürlich (46) und (47) ein. „ $\text{Ar Sin}$ “ in (47) ist in (51) als „ $\ln$ “ geschrieben.

Jetzt haben wir zuerst die noch übrig gebliebene Integration in bezug auf  $\alpha$  in (49) auszuführen.

Wir schreiben:

$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[ \alpha^2 + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}}$$

$$= -\frac{i \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{2b\bar{\varphi}} \int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[ \alpha - \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}}$$

$$+ \frac{i \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{2b\bar{\varphi}} \int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[ \alpha + \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}},$$

und

$$\int_0^1 \frac{\alpha d\alpha}{\left[ \alpha^2 + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}}$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[ \alpha - \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}}$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[ \alpha + \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}}.$$

Durch die Substitution:

$$t = \alpha + \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}$$

führen wir den Integrand in eine rationale Funktion über, nehmen eine Partialbruchzerlegung vor und bekommen sodann nach Integration:

$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{\left[ \alpha \mp \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}}$$

$$= \frac{\bar{a}_0 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) \pm ib\bar{\varphi} \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \cos^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)}$$

$$\cdot \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \ln \frac{t - \bar{a}_0 \mp \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} [1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{t + \bar{a}_0 \mp \frac{ib\bar{\varphi}}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k)} [1 + \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}.$$

Also bekommen wir:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^1 \frac{d\alpha}{\left(\alpha^2 + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)}\right) \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}} \\
 &= \frac{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \cos^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \\
 & \cdot \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \left\{ \ln \left[ \left( \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha - \bar{a}_0 \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2 (1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k))^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \right. \\
 & \left. - \ln \left[ \left( \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha + \bar{a}_0 \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2 (1 + \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k))^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \right\} - \frac{\bar{a}_0 \sin^3(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{b \bar{\varphi} [\bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \cos^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)]} \\
 & \cdot \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \left\{ \operatorname{arctg} \frac{b \bar{\varphi} [1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) [\sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha - \bar{a}_0]} \right. \\
 & \left. - \operatorname{arctg} \frac{b \bar{\varphi} [1 + \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) [\sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha + \bar{a}_0]} \right\},
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 & \int_0^1 \frac{\alpha d\alpha}{\left(\alpha^2 + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)}\right) \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2}} \\
 &= \frac{\bar{a}_0 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \cos^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \\
 & \cdot \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \left\{ \ln \left[ \left( \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha - \bar{a}_0 \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2 (1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k))^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \right. \\
 & \left. - \ln \left[ \left( \sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha + \bar{a}_0 \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{b^2 \bar{\varphi}^2 (1 + \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k))^2}{\sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \right] \right\} + \frac{b \bar{\varphi} \sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)}{\bar{a}_0^2 \sin^2(\bar{\varphi} - \varphi_k) + b^2 \bar{\varphi}^2 \cos^2(\bar{\varphi} - \varphi_k)} \\
 & \cdot \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \left\{ \operatorname{arctg} \frac{b \bar{\varphi} [1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) [\sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha - \bar{a}_0]} \right. \\
 & \left. - \operatorname{arctg} \frac{b \bar{\varphi} [1 + \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) [\sqrt{\alpha^2 - 2\alpha \bar{a}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k) + \bar{a}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2} + \alpha + \bar{a}_0]} \right\},
 \end{aligned}$$

wo  $\bar{a}_0 = 0, 1$ .

Diese Ausdrücke in (49) eingeführt geben Integrale in bezug auf  $\bar{\varphi}$  von den folgenden Typen:

$$(52) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \frac{\varphi^s \sin^{\tau}(\varphi - \varphi_k) \cos^i(\varphi - \varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^3 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2 \cos^2(\varphi - \varphi_k)} \\ & \ln \left[ \left( \sqrt{\alpha_0^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)} + \bar{\alpha}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2 + \alpha_0 - \bar{\alpha}_0 \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{b^2 \varphi^2 (1 - \cos(\varphi - \varphi_k))^2}{\sin^2(\varphi - \varphi_k)} \right] d\bar{\varphi} . \end{aligned} \right.$$

$$(53) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \frac{\varphi^s \sin^{\tau}(\varphi - \varphi_k) \cos^i(\varphi - \varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^3 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2 \cos^2(\varphi - \varphi_k)} \\ & \ln \left[ \left( \sqrt{\alpha_0^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)} + \bar{\alpha}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2 + \alpha_0 + \bar{\alpha}_0 \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{b^2 \varphi^2 (1 + \cos(\varphi - \varphi_k))^2}{\sin^2(\varphi - \varphi_k)} \right] d\bar{\varphi} . \end{aligned} \right.$$

$$(54) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \frac{\varphi^{s-1} \sin^{\tau}(\varphi - \varphi_k) \cos^i(\varphi - \varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^3 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2 \cos^2(\varphi - \varphi_k)} \\ & \arctg \frac{b \bar{\varphi} [1 - \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) [\sqrt{\alpha_0^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)} + \bar{\alpha}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2 + \alpha_0 - \bar{\alpha}_0]} d\bar{\varphi} . \end{aligned} \right.$$

$$(55) \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} \frac{\varphi^{s-1} \sin^{\tau}(\varphi - \varphi_k) \cos^i(\varphi - \varphi_k)}{\bar{\alpha}_0^3 \sin^2(\varphi - \varphi_k) + b^2 \varphi^2 \cos^2(\varphi - \varphi_k)} \\ & \arctg \frac{b \bar{\varphi} [1 + \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)]}{\sin(\bar{\varphi} - \varphi_k) [\sqrt{\alpha_0^2 - 2\alpha_0 \bar{\alpha}_0 \cos(\bar{\varphi} - \varphi_k)} + \bar{\alpha}_0^2 + b^2 \bar{\varphi}^2 + \alpha_0 + \bar{\alpha}_0]} d\bar{\varphi} \end{aligned} \right.$$

mit  $\alpha_0, \bar{\alpha}_0 = 0, 1$ .

$i, s = 0, 1, 2, \dots$

$\tau = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$

Von den 3 Integrationen in den Ausdrücken (32) und (33) der Funktionen  $c_{\mu, \nu}(b, m)$  und  $d_{\mu, \nu}(b, m)$  haben wir nunmehr die beiden in bezug auf  $\bar{\alpha}$  und  $\alpha$  ausgeführt und sind auf einfache Integrale in bezug auf  $\bar{\varphi}$  von den Typen (50)–(55) geführt worden. Es könnte so scheinen, als ob diese Integrale wegen der in den Integranden auftretenden Singularitäten keinen Sinn hätten. Dies ist aber nicht so, im Gegenteil sind

wir schon am Ziele unserer gegenwärtigen Untersuchung. Aus der oben vorgenommenen Untersuchung der Integrale über die Singularitäten geht nämlich hervor, daß schon die 2fache Integration in bezug auf  $\bar{\alpha}$  und  $\alpha$  über die Singularitäten ein endliches Ergebnis gibt. Daher schließen wir, daß bei Zusammenstellung der Ausdrücke (32) und (33) aus den Typintegralen (50)–(55) die Singularitäten der Integranden sich gegenseitig aufheben. Der Integrand des so aus den Typintegralen zusammengestellten Integrals kann somit in bezug auf  $\bar{\varphi}$  zuerst in Potenzreihe von  $\bar{\varphi}$  und dann durch analytische Fortsetzung längs der reellen  $\bar{\varphi}$ -Achse entwickelt werden. Die Integration in bezug auf  $\bar{\varphi}$  läßt sich dann unmittelbar ausführen. Wenn man es vorzieht, kann man diese letzte Integration auch graphisch oder numerisch ausführen. Das Ausscheiden der Singularitäten aus den Integralen (50)–(55) ist eine durchaus elementare Aufgabe. Anstatt der Entwicklung durch analytische Fortsetzung kann hier z. B. die Mittag-Lefflersche Entwicklung in Polynomreihen<sup>1)</sup> angewandt werden. Da die in der Nähe des Propellers liegenden Teile des Schraubenwirbelsystems von überwiegendem Einfluß sind, würde eine geeignete Methode sein, für kleine Werte von  $\bar{\varphi}$  die Integration über eine Potenzreihenentwicklung des Integranden und für größere  $\bar{\varphi}$ -Werte die Integration graphisch auszuführen.

Wir haben also gezeigt, daß die Bestimmung der Funktionen  $c_{\mu,\nu}(b, m)$  und  $d_{\mu,\nu}(b, m)$  immer analytisch ausführbar ist. Die tatsächliche Berechnung dieser Funktionen werden wir bis auf weiteres verschieben, da die hierfür erforderliche Zeit bisher dem Verfasser nicht zur Verfügung stand. Es empfiehlt sich ein für allemal die Größen  $c_{\mu,\nu}(b, m)$  und  $d_{\mu,\nu}(b, m)$  als Funktionen von  $b$  zu ermitteln, und dabei den Indizes  $\mu$  und  $\nu$  die Werte der kleinsten ganzen Zahlen einschließlich Null, und der Flügelzahl  $m$  die Werte 2, 3 und 4 zu geben; diese Funktionen werden in Kurventafeln über  $b$  aufgetragen.

Bei der Berechnung einer Schraube wählen wir zuerst die Größe  $b$  nach Formel (24) unter Vernachlässigung von  $w$  gegenüber  $U$ . Diese Größe  $b$  ist also mit einem Fehler klein von erster Ordnung von Anfang an bekannt. Dann wird die

1) Acta mathematica, 23 (1899).

günstigste Zirkulationsverteilung längs des Schraubenflügels bei gegebenem Schub durch Ermitteln der Koeffizienten  $\Gamma_\mu$  aus den Gleichungen (26) in Verbindung mit (28) bestimmt. Formel (20) liefert dann das erforderliche Drehmoment der Schraube. Wenn wir daran festhalten, die induzierten Geschwindigkeiten gegenüber den übrigen bei der Bestimmung der Minimumbedingung zu vernachlässigen, wie auch Betz getan hat, so liefern die Gleichungen (26) feste Werte der Größen  $\Gamma_\mu/\lambda$ . Wenn wir dann  $\lambda$  aus (28) für das eben gewählte  $b$  und für den gegebenen Schub bestimmen, so wird es sich herausstellen, da die Doppelsummen in den Ausdrücken (28), (19) und (20) den Einfluß der induzierten Geschwindigkeit darstellen und deshalb klein von erster Ordnung ( $w/U$ ) sind, daß ein Fehler in  $b$ , klein von erster Ordnung, nur einen Fehler klein von zweiter Ordnung ( $w^2/U^2$ ) in den Koeffizienten  $\Gamma_\mu$ , im Schub und im Drehmoment verursacht. Wenn bei einer starkbelasteten Schraube Größen klein von zweiter Ordnung vernachlässigt werden können, kommen wir also mit unserer hier dargestellten Methode ohne Probieren und mit nur einem Rechnungsgang zum Ziele. Dieser Grad der Annäherung ist oft für praktische Zwecke genügend, besonders ist er für die meisten Luftschrauben ausreichend.

Eine größere Genauigkeit erreicht man leicht mit weiteren Rechnungsgängen sukzessiver Annäherung. Wir haben dann zuerst die induzierten Geschwindigkeiten in erster Annäherung auszurechnen, daraus ein genaueres  $b$  zu bestimmen, mit dem dann ein zweiter Rechnungsgang wiederholt wird, usw.

Die axialen und tangentialen Komponenten (2) und (4) der induzierten Geschwindigkeiten lassen sich nach Einführung der Entwicklung (16a) folgendermaßen schreiben:

$$(56) \quad v_t = \frac{1}{R} \sum_{\mu=0}^n \Gamma_\mu g_\mu(\alpha, b, m).$$

$$(57) \quad v_i = \frac{1}{R} \sum_{\mu=0}^n \Gamma_\mu h_\mu(\alpha, b, m).$$

wo:

$$(58) \quad \begin{cases} g_{\mu}(\alpha, b, m) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^{m-1} \int_0^1 \bar{\alpha}^{\mu+1} [(\mu+1) - (\mu+2)\bar{\alpha}] d\bar{\alpha} \\ \cdot \int_0^{\infty} \frac{\bar{\alpha} - \alpha \cos(\varphi - \varphi_k)}{\{b^2 \varphi^2 + \alpha^2 + \bar{\alpha}^2 - 2\alpha \bar{\alpha} \cos(\varphi - \varphi_k)\}^{3/2}} d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

$$(59) \quad \begin{cases} h_{\mu}(\alpha, b, m) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{m-1} \int_0^1 b \bar{\alpha}^{\mu} [(\mu+1) - (\mu+2)\bar{\alpha}] d\bar{\alpha} \\ \cdot \int_0^{\infty} \frac{\alpha - \bar{\alpha} \cos(\varphi - \varphi_k) - \bar{\alpha} \varphi \sin(\varphi - \varphi_k)}{\{b^2 \varphi^2 + \alpha^2 + \bar{\alpha}^2 - 2\alpha \bar{\alpha} \cos(\varphi - \varphi_k)\}^{3/2}} d\bar{\varphi}. \end{cases}$$

Nach der oben vorgenommenen Untersuchung der in den induzierten Geschwindigkeitskomponenten (2)–(4) vorkommenden Integrale ist es klar, daß auch die Ausdrücke  $g_{\mu}$  und  $h_{\mu}$ , die entsprechende Eigenschaften wie die genannten Integrale haben, endlich sind, wenn  $0 < \alpha < 1$ . In diesem Falle streben auch die Integrale in (58) und (59) über ein Bereich um die Singularitäten der Integranden mit diesem Bereich gegen Null, und zwar unabhängig von der Integrationsfolge, welches unmittelbar zu ersehen ist durch eine Überlegung, die der Behandlung der Integrale (5)–(7) bzw. der Integrale (29)–(31) vollkommen entspricht. Zwar kommt in dem vorliegenden Falle die Integration über  $\alpha$ , die in (29)–(31) erscheint, nicht vor; doch gehen auch in dem jetzt betrachteten Falle die (29) bis (31) entsprechenden Integrale mit  $\delta$  gegen Null. In den Ausdrücken (58) und (59) ist also eine Veränderung der Integrationsfolge zulässig. Die Integrationen in bezug auf  $\bar{\alpha}$  werden dann für  $0 < \alpha < 1$  ausgeführt; diese Integrationen liefern laut der der Behandlung der Integrale (29)–(31) entsprechenden Überlegung ein Ergebnis, das singularitätsfrei ist, und das aus den oben hergeleiteten Typausdrücken zusammengesetzt ist. Die endgültige Integration in bezug auf  $\bar{\varphi}$  ist dann so auszuführen, wie für die Integrale (50)–(55) erörtert ist.

Wenn nun eine bessere Annäherung erwünscht ist, empfiehlt es sich, auch die Größen  $g_{\mu}$  und  $h_{\mu}$  ein für allemal als Funktionen von  $b$  in Kurventafeln aufzutragen; dabei sind für  $\mu$

die kleinsten ganzen Zahlen einschließlich Null zu wählen, für die Flügelzahl  $m$  die Werte 2, 3 und 4, und  $\alpha$  ist gleich einer beliebigen Zahl zwischen 0 und 1, beispielsweise  $\alpha = 1/2$  zu setzen. Die Formeln (56) und (57) mit  $b = \frac{U}{\omega R}$  geben dann  $v_i$  und  $v_e$  in erster Näherung an der von  $\alpha$  festgelegten Stelle des Flügels zwischen der Achse und der Flügelspitze, und aus (23) und (24) wird der verbesserte Wert von  $b$  bestimmt. Dieser ist unabhängig von der Wahl des  $\alpha$ , da die Wirbelfläche schraubenflächenförmig bleibt.

In der sukzessiven Annäherung fahren wir jetzt in folgender Weise fort. Wir behalten immerfort die Betzsche Minimumbedingung für die schwachbelastete Schraube bei. Dann ist es nicht nötig, das Gleichungssystem (26) noch einmal zu lösen, sondern die Werte  $\frac{F_\mu}{\lambda}$  bleiben unverändert. Die Gleichung (28) aber gibt mit dem genaueren Wert  $b$  (in die  $c_{\mu,v}$  eingeführt) einen neuen Wert  $\lambda$ . Dadurch werden auch die  $F_\mu$  verändert und mit diesen verbesserten Werten und dem verbesserten Wert von  $b$ , in  $d_{\mu,v}$  eingeführt, wird das Drehmoment aus (20) bestimmt. Darauf kann ein noch besseres  $b$  von den induzierten Geschwindigkeitskomponenten der zweiten Annäherung bestimmt werden, und so beliebig viele Rechnungsgänge durchgeführt werden. Da die Betzsche Minimumbedingung immer bestehen bleibt, sind die verbesserten  $b$ -Werte fort-dauernd unabhängig von dem  $\alpha$ -Wert, der für die Berechnung benutzt worden ist.

In der Berechnungsmethode von Helmholtz<sup>1)</sup> muß der Einfluß des Strahlunterdruckes nachträglich berücksichtigt werden. Dieses hat seinen Grund darin, daß in der erwähnten Arbeit nur die auf der Schraubenwirbelfläche senkrechte Komponente der induzierten Geschwindigkeit bei der Berechnung des Schubes und des Drehmomentes berücksichtigt ist, während von der tangentialen Komponente abgesehen wird. In unserer vorliegenden Arbeit ist keine ergänzende Berechnung des Strahlunterdruckes nötig, da wir alle Komponenten der induzierten Geschwindigkeiten berücksichtigt haben, und unsere Formeln somit auch den Einfluß des Strahlunterdruckes darstellen.

1) Werft, Reederei, Hafen, Berlin u. Hamburg 1926, Heft 23 u. 24.

Die Strahlkontraktion aber ist auch hier vernachlässigt worden.<sup>1)</sup>

Die bis jetzt entwickelten Formeln beziehen sich auf die reibungslose Schraube. Es ist leicht, auch den Einfluß der Reibung in die Formeln einzuführen.

Zu diesem Zweck betrachten wir in Fig. 3 — in einer Ebene senkrecht zu der den Flügel ersetzenden Wirbellinie im Abstand  $a$  von der Schraubenachse und von der Flügelspitze

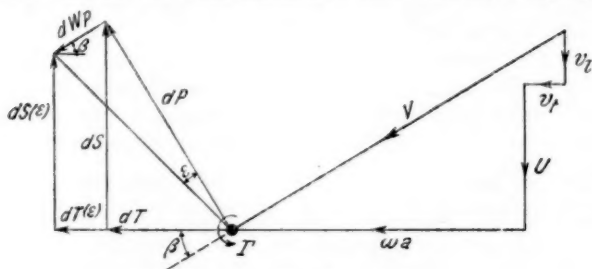


Fig. 3

gegen die Schraubenachse gesehen — die Strömung relativ zum Schraubenflügel und die auf ein Flügелеlement von der Länge  $da$  wirkenden Kraftkomponenten.

Die Gleitzahl sei  $\epsilon$ , und der von der Reibung herrührende Profilwiderstand  $dW_P$  ist dann mit dem Auftrieb  $dP$  und dessen Komponenten wie folgt verknüpft:

$$dW_P = \epsilon dP = \frac{\epsilon}{\cos \beta} dS = \frac{\epsilon}{\sin \beta} dT.$$

Der von dem Flügелеlement geleistete Schub  $dS^{(e)}$ , die darauf wirkende Tangentialkraft  $dT^{(e)}$  und das Drehmoment  $dM^{(e)}$  sind mit den entsprechenden Größen der reibungslosen Schraube durch

$$\begin{aligned} dS^{(e)} &= dS - dW_P \sin \beta = (1 - \epsilon \operatorname{tg} \beta) dS = \left(1 - \frac{\epsilon b}{a}\right) dS, \\ dT^{(e)} &= dT + dW_P \cos \beta = \left(1 + \frac{\epsilon}{\operatorname{tg} \beta}\right) dT = \left(1 + \frac{\epsilon a}{b}\right) dT, \\ dM^{(e)} &= \left(1 + \frac{\epsilon a}{b}\right) dM \end{aligned}$$

1) Durch Ausrechnen der induzierten Geschwindigkeiten für  $a = R$  längs des Schraubenwirbelsystems laut der hier dargestellten Methode kann man sich ein Bild von der Strahlkontraktion in erster Annäherung machen.

verbunden. Mit dem oberen Index ( $\varepsilon$ ) bezeichnen wir die zu einer Schraube mit der Gleitzahl  $\varepsilon$  gehörigen Größen.

Den Formeln (13)–(15) entsprechend bekommen wir dann den Schub, das Drehmoment und den Energieverlust der reibungsbehafteten Schraube:

$$(60) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{S^{(\varepsilon)}}{m q} &= \omega R^2 \int_0^1 \left(1 - \frac{\varepsilon b}{\alpha}\right) \Gamma(\alpha) \alpha d\alpha, \\ &+ \int_0^1 \left(1 - \frac{\varepsilon b}{\alpha}\right) d\alpha \int_0^1 b \Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) \Phi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} \end{aligned} \right.$$

$$(61) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{M^{(\varepsilon)}}{m q} &= U R^2 \int_0^1 \left(1 + \frac{\varepsilon \alpha}{b}\right) \Gamma(\alpha) \alpha d\alpha \\ &+ R \int_0^1 \left(1 + \frac{\varepsilon \alpha}{b}\right) d\alpha \int_0^1 \Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) \alpha \bar{\alpha} \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha}, \end{aligned} \right.$$

$$(62) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\Delta N^{(\varepsilon)}}{m q} &= \omega U R^2 \int_0^1 \varepsilon \left(\frac{\alpha}{b} + \frac{b}{\alpha}\right) \Gamma(\alpha) \cdot \alpha d\alpha + \int_0^1 \int_0^1 \Gamma(\alpha) \Gamma'(\bar{\alpha}) \\ &\cdot \left\{ \omega R \left(1 + \frac{\varepsilon \alpha}{b}\right) \alpha \bar{\alpha} \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) \right. \\ &\quad \left. - U \left(1 - \frac{\varepsilon b}{\alpha}\right) \cdot b \Phi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) \right\} d\bar{\alpha} d\alpha. \end{aligned} \right.$$

Wenn hier die Entwicklung (16) und die Bezeichnungen:

$$(63) \quad C_{\mu}^{(\varepsilon)}(b) = \int_0^1 \left(1 - \frac{\varepsilon b}{\alpha}\right) \alpha^{\mu+2} (1 - \alpha) d\alpha,$$

$$(64) \quad D_{\mu}^{(\varepsilon)}(b) = \int_0^1 \left(1 + \frac{\varepsilon \alpha}{b}\right) \alpha^{\mu+2} (1 - \alpha) d\alpha,$$

$$(65) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m) &= \int_0^1 \left(1 - \frac{\varepsilon b}{\alpha}\right) \alpha^{\mu+1} (1 - \alpha) d\alpha \\ &\cdot \int_0^1 \bar{\alpha}^{\nu} [(\nu+1) - (\nu+2) \bar{\alpha}] b \Phi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha}, \end{aligned} \right.$$

$$(66) \left\{ \begin{aligned} d_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m) &= \int_0^1 \left(1 + \frac{\varepsilon \alpha}{b}\right) \alpha^{\mu+2} (1 - \alpha) d\alpha \\ &\quad \cdot \int_0^1 \bar{\alpha}^{\nu+1} [(\nu+1) - (\nu+2)\bar{\alpha}] \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} \end{aligned} \right.$$

eingeführt werden, so bekommen wir:

$$(67) \quad \frac{S^{(\varepsilon)}}{m q} = \omega R^2 \sum_{\mu=0}^n \Gamma_{\mu} C_{\mu}^{(\varepsilon)}(b) + \sum_{\mu, \nu=0}^n \Gamma_{\mu} \Gamma_{\nu} c_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m),$$

$$(68) \quad \frac{M^{(\varepsilon)}}{m q} = U R^2 \sum_{\mu=0}^n \Gamma_{\mu} D_{\mu}^{(\varepsilon)}(b) + R \sum_{\mu, \nu=0}^n \Gamma_{\mu} \Gamma_{\nu} d_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m),$$

$$(69) \left\{ \begin{aligned} \frac{AN^{(\varepsilon)}}{m q} &= \omega U R^2 \sum_{\mu=0}^n \Gamma_{\mu} [D_{\mu}^{(\varepsilon)}(b) - C_{\mu}^{(\varepsilon)}(b)] \\ &\quad + \sum_{\mu, \nu=0}^n \Gamma_{\mu} \Gamma_{\nu} [\omega R d_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m) - U c_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m)]. \end{aligned} \right.$$

Auch bei der Berechnung einer reibungsbehafteten Schraube stellen wir uns auf den Betzschen Standpunkt, daß die Bedingung für das Minimum des Effektverlustes unter Vernachlässigung der Reibung und der induzierten Geschwindigkeiten neben den übrigen Geschwindigkeiten festgelegt werden soll. Die Minimumbedingung bleibt also das Gleichungssystem (26), woraus die Werte  $\gamma_{\mu}$  der Größen  $\Gamma_{\mu}/\lambda$  gelöst werden. Dabei bleibt  $b$  konstant längs des Flügels und die Größen  $C_{\mu}^{(\varepsilon)}(b)$ ,  $D_{\mu}^{(\varepsilon)}(b)$ ,  $c_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m)$  und  $d_{\mu, \nu}^{(\varepsilon)}(b, m)$  sind, wenn die Gleitzahl  $\varepsilon$  längs des Flügels gegeben ist, durch (63)–(66) bestimmt. Gewöhnlich wird  $\varepsilon$  konstant längs des Flügels gewählt. Die Integrale (65) und (66) sind dann von denselben Typen wie die Integrale in (17) und (18), die oben eingehend untersucht worden sind. In (17) war der im Integrand immer vorkommende Faktor  $\alpha$  wesentlich, um Singularitäten für  $\alpha = 0$  zu vermeiden. In (65) aber kommt für  $\mu = 0$  ein Glied ohne diesen Faktor vor. Um also eine Singularität hier zu vermeiden, ist es zweckmäßig  $\varepsilon$  zwar konstant längs des Flügels bis zur Nabe (sagen wir zwischen  $\alpha = \alpha_N$  und  $\alpha = 1$ ) anzunehmen, zwischen  $\alpha = 0$  und  $\alpha = \alpha_N$  aber gleich Null zu setzen. Dann sind auch die Integrale in den Ausdrücken (63) und (64) für  $C_{\mu}^{(\varepsilon)}(b)$

und  $D_{\mu}^{(e)}(b)$  leicht zu berechnen. Die Funktionen  $c_{\mu, \nu}^{(e)}(b, m)$  und  $d_{\mu, \nu}^{(e)}(b, m)$  werden mit Vorteil ein für allemal ausgerechnet und in Kurventafeln über  $b$  aufgetragen.

Wenn jetzt die Werte  $\gamma_{\mu} = \frac{F_{\mu}}{\lambda}$  aus (26) bestimmt sind, ergibt sich  $\lambda$  aus dem gegebenen Schub  $S^{(e)}$  laut der Gleichung (67) durch Auflösen folgender quadratischen Gleichung:

$$(70) \quad \frac{S^{(e)}}{m \varrho} = \omega R^2 \lambda \sum_{\mu=0}^n \gamma_{\mu} C_{\mu}^{(e)}(b) + \lambda^2 \sum_{\mu, \nu=0}^n \gamma_{\mu} \gamma_{\nu} c_{\mu, \nu}^{(e)}(b, m).$$

Hier wird zuerst  $b = \frac{U}{\omega R}$  angenommen. Das Drehmoment ergibt sich dann aus (68), und zwar wird damit eine solche Annäherung in  $M^{(e)}$  erreicht, daß Größen klein von zweiter Ordnung ( $\omega^2/U^2$ ) vernachlässigt sind. Man erreicht eine bessere Annäherung durch mehrere Rechnungsgänge in genau entsprechender Weise wie oben im Falle der reibungslosen Schraube erörtert ist.

Hier sei kurz erwähnt, daß andere Formulierungen des Problems selbstverständlich möglich sind. Eine, die zwar kürzere Rechnungen ergibt als die oben gegebene, wird dadurch erhalten, daß man im reibungslosen Problem

$$dS = \frac{dM}{a \operatorname{tg} \beta} = \frac{1}{R} \frac{dM}{b}$$

$$\frac{S}{m \varrho} = U R \int_0^1 \frac{1}{b} I(\alpha) \alpha d\alpha + \int_0^1 \int_0^1 \frac{1}{b} I(\alpha) I'(\bar{\alpha}) \alpha \bar{\alpha} \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} d\alpha$$

und für die reibungsbehaftete Schraube

$$\begin{aligned} dS^{(e)} &= \frac{dM}{a \operatorname{tg} \beta} - \frac{\varepsilon dM}{a} = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{b} - \frac{\varepsilon}{a} \right) dM \\ \frac{S^{(e)}}{m \varrho} &= U R \int_0^1 \left( \frac{1}{b} - \frac{\varepsilon}{a} \right) I(\alpha) \alpha d\alpha \\ &\quad + \int_0^1 \int_0^1 \left( \frac{1}{b} - \frac{\varepsilon}{a} \right) I(\alpha) I'(\bar{\alpha}) \alpha \bar{\alpha} \Psi(\alpha, \bar{\alpha}, b, m) d\bar{\alpha} d\alpha \end{aligned}$$

setzt. Damit wird der Vorteil erreicht, daß die vorkommenden mehrfachen Integrale alle von demselben Grundtypus sind, und

zwar von dem möglichst einfachen. Die Behandlung des so formulierten Problems ist als Spezialfall in den obigen Untersuchungen enthalten.

Zuletzt stellt sich die Frage ein, ob es möglich wäre, bei der Bestimmung der Minimumbedingung von den vollständigen Formeln (19)—(21) des reibungslosen Problems oder sogar mit Berücksichtigung der Reibung von den Formeln (67)—(69) auszugehen, und somit eine mehr zutreffende Minimumbedingung als die hier hergeleitete aufzustellen. Dabei ist zu bemerken, daß, wenn die induzierten Geschwindigkeiten bei der Aufstellung der Minimumbedingung berücksichtigt werden sollen, auch die Veränderung von  $b$  bei der Variation der Zirkulationsverteilung  $\Gamma$  berücksichtigt werden muß. Die Größe  $b$  ist durch (24) mit den induzierten Geschwindigkeiten und dadurch mit der Zirkulationsverteilung verknüpft. Die Aufgabe, den Zusammenhang zwischen der Variation von  $b$  und der Variation von  $\Gamma$  zu finden, führt auf eine Integralgleichung. Diesen Weg zu verfolgen wäre vielleicht interessant. Betz hat auch eine Minimumbedingung für die unendlich vielfügelige, reibungslose Schraube angesetzt<sup>1)</sup>, wobei die induzierten Geschwindigkeiten berücksichtigt worden sind. Die Vorteile dieser Minimumbedingung gegenüber der, die unter Vernachlässigung der induzierten Geschwindigkeiten hergeleitet ist, scheinen doch außerordentlich gering zu sein<sup>2)</sup>, und wir werden deshalb den angedeuteten Weg jetzt nicht verfolgen.

Auch für die Theorie der Nachstromschraube ist die in dieser Arbeit dargestellte Methode mit Vorteil anzuwenden. Dabei hat man zu berücksichtigen, daß  $b$  längs des Flügels nicht mehr konstant ist. Bei der Herleitung des Schubes, des Drehmomentes und des Effektverlustes ist die Verteilung des Nachstromes zu berücksichtigen. Im Prinzip aber bleibt die Behandlungsweise ganz analog der der freifahrenden Schraube. Die Integrationen sind entweder numerisch, graphisch oder analytisch auszuführen, wobei im letzten Falle der Nachstrom durch einen analytischen Ausdruck (am vorteilhaftesten durch eine Parabel) annähernd darzustellen ist.

1) A. Betz, Ztschr. f. Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt, 1920. S. 105.

2) Vgl. H. B. Helmbold, a. a. O.

**Zusammenfassung**

Bisher wurde bei der Berechnung einer Schraube das Problem durch die sogenannte Prandtl'sche Annäherung auf das Problem der Schraube unendlicher Flügelzahl zurückgeführt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich direkt mit dem Problem der Schraube endlicher Flügelzahl, indem die induzierten Geschwindigkeiten an den Flügeln durch Integration über die von der Schraube in der Flüssigkeit hinterlassenen Schraubenwirbelflächen ermittelt werden. Das Variationsproblem, die günstigste Zirkulationsverteilung um die Schraubenflügel zu bestimmen, wird nach der Ritzschen Methode behandelt. Im übrigen werden Beweise dafür durchgeführt, daß alle auftretenden Funktionen analytisch bestimmbar sind, und daß nach Darstellung dieser Funktionen in Kurven oder Tabellen praktische Rechnungen leicht mit der dargestellten Methode auszuführen sind.

Upsala, Universität im März und Hamburg, Schiffbau-Versuchsanstalt im Juli 1928.

(Eingegangen 31. Juli 1928)

---

## 5. Beiträge zur molekular-statistischen Thermodynamik; von Erik Svenson

### Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich auf molekular-statistischem Wege die hauptsächlichsten Formeln der klassischen Thermodynamik abgeleitet, nicht nur in speziellen Fällen, sondern auch in dem ganz allgemeinen Fall des chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems von beliebig vielen Phasen und Komponenten.

Zum Unterschied gegenüber anderen Darstellungen desselben Gebietes<sup>2)</sup> ist dabei erstens zur Definition der Entropie der Weg des Vergleiches mit einem geeignet gewählten Normalzustand des Systems durchweg verwendet worden. Dadurch wird Proportionalität der Entropie eines Körpers mit der Molekülzahl und Additivität der Entropie eines Systems von Körpern erreicht und in der Frage des Faktors  $N!$ <sup>3)</sup> im Sinne von Hilbert<sup>4)</sup> Stellung genommen. Zweitens sind von den Volumenkonzentrationen abhängige relative Häufigkeiten und Molekülenergien eingeführt worden. Das ist ein Versuch, flüssige und feste Körper und Lösungen in die allgemeine statistische Theorie mit einzubeziehen. Der thermodynamische Ansatz für verdünnte Lösungen ordnet sich der Theorie ein.

1) „Molekular-statistische Thermodynamik vom klassischen Standpunkt aus“, erschienen in den Abhandlungen des Herderinstitutes in Riga Bd. 3. 1928. — Weiterhin zitiert unter „Stat. Therm.“

2) A. Smekal, Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. IX. S. 175—280, Berlin 1926. Zitiert unter „Handb.“; R. H. Fowler, Phil. Mag. 45. S. 1. 1923; K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. 22. S. 186—191. 1921 u. 23. S. 95—100. 1922; W. Schottky, Ann. d. Phys. 68. S. 481—544. 1922.

3) P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. 65. S. 610 u. 627. 1921; M. Planck, Ann. d. Phys. 66. S. 365. 1921; W. Schottky, Ann. d. Phys. 68. S. 483. 1922.

4) Vgl. Ziff. 1.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sich dieselben Resultate bis ins einzelne gewinnen lassen durch eine modifizierte Auffassung des Phasenraumes eines Moleküles, bei der an Stelle der drei Ortskoordinaten *eine* Volumenordinate eingeführt wird. Die beiden angeführten Verfahren der früheren Arbeit sind dabei beibehalten.

In thermodynamischer Beziehung macht sich der Unterschied zwischen beiden Auffassungen des Phasenraumes dadurch geltend, daß man bei der gewöhnlichen Betrachtungsweise alle Formeln zunächst in den Grundvariablen Temperatur und Volumen erhält, während die neue die Formeln in den Grundvariablen Temperatur und Druck gibt (wobei allerdings das Volumen als Nebenvariable hinzutritt und erst eliminiert werden muß).

Da es sich im wesentlichen um physikalische Gedankengänge handeln soll und eine größtmögliche Strenge im mathematischen Sinne nicht angestrebt wird, so ist in allen Fällen zur Bestimmung der Verteilung im Gleichgewichtszustand der bekannte Weg der Berechnung des wahrscheinlichsten Zustandes mit Hilfe von Lagrangeschen Multiplikatoren angewandt worden und nicht die strengere von Darwin und Fowler ausgearbeitete Methode vermittelt komplexer Integralformeln.<sup>1)</sup>

Grundsätzliche Fragen der Statistik werden nicht berührt, ebenso nicht die neuen Statistiken von Bose-Einstein und Fermi-Dirac. Um die klassische Thermodynamik aufzubauen, genügt die klassische Boltzmannsche Statistik. Quantentheorie wird nur gelegentlich, nicht grundsätzlich herangezogen.

Die Einführung der statistisch unbestimmt bleibenden Gewichtsfaktoren erst beim chemischen Gleichgewicht entspricht der Tatsache, daß man erst in diesem Fall aus experimentellen Messungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes etwas über sie aussagen kann. Damit stimmt die Feststellung von Ehrenfest und Trkal<sup>2)</sup> überein, daß man einen reversiblen Prozeß mit veränderlichen Molekülzahlen betrachten muß, um die Abhängigkeit der Entropie von ihnen zu erhalten.

1) C. G. Darwin u. R. H. Fowler, *Phil. Mag.* 44. S. 450 u. 823. 1922.

2) a. a. O. S. 610 u. 626.

## 1. Grundlagen

Das Ausgangsproblem dieser Untersuchung ist die statistische Behandlung eines Gases von  $N$  voneinander unabhängigen Molekülen in einem gegebenen Gesamtvolumen  $V$  bei gegebener Gesamtenergie  $U$  (abgeschlossenes System).

Die Grundlage des Folgenden bildet eine Modifikation in der Auffassung des Zustandsraumes eines Moleküls, des Ehrenfestschen  $\mu$ -Raumes. Die drei Lagekoordinaten werden durch eine einzige Volumenkoordinate ersetzt,  $dx dy dz = dv$ ; alle übrigen Bestimmungsstücke (Impulse, Rotationen und innere Freiheitsgrade betreffend) werden nicht geändert.

Als charakteristisch für ein Molekül wird hier nicht der Ort  $(x, y, z)$ , sondern sein „freies Volumen“  $v$  angesehen, das sei der Raumteil, welcher jedem einzelnen Molekül in jedem Moment zur Verfügung steht. Auf Ortsangaben der Moleküle wird prinzipiell verzichtet. Das freie Volumen eines Moleküls ist nicht zu verwechseln mit seinem Eigenvolumen. Der Name ist wegen einer losen Beziehung zur freien Weglänge gewählt.

Der modifizierte Zustandsraum heiße der  $\nu$ -Raum. Die Modifikation bezieht sich nur auf die Translationsbewegung der Moleküle, nicht auf Schwingungen und innere Freiheitsgrade, die nach wie vor mit (relativen) Ortskoordinaten behandelt werden.

Diese Abänderung der Grundauffassung kommt in der klassischen (Boltzmannschen) Statistik dadurch zum Ausdruck, daß die Bedingung  $V = \text{konst.}$  nicht mehr zur Begrenzung des Zustandsraumes dient, sondern eine dritte Nebenbedingung des Variationsproblems (Bestimmung des Maximums der Wahrscheinlichkeit) erfordert. Neben

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_z n_z = N = \text{konst.} \\ \sum_z n_z u_z = U = \text{konst.} \\ \text{tritt} \quad \sum_z n_z v_z = V = \text{konst.} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} a \\ b \\ c. \end{array}$$

$n_z$  ist die in einer Zelle des Zustandsraumes befindliche Anzahl von Molekülen,  $u_z$  die dieser Zelle zukommende Energie,  $v_z$  das entsprechende freie Volumen.

Der Wahrscheinlichkeitsansatz ist der gewöhnliche<sup>1)</sup>:

$$W = \frac{N! \prod_i w_i^{n_i}}{\prod_i n_i!},$$

wobei die Unabhängigkeit der Moleküle voneinander wesentlich ist.  $w_i$  ist die Einzelwahrscheinlichkeit (Gewicht), die der Zelle zukommt. Bezüglich der Vertauschung der Moleküle ist folgendes zu bemerken: Im  $\mu$ -Raum bezieht sich diese auf den *Individuenwechsel* der Moleküle, im  $\nu$ -Raum ist dagegen ein *Platzwechsel* zugrunde zu legen (vgl. S. 438). Dadurch wird dem Umstand Rechnung getragen, daß der Makrozustand des Gases nicht von der räumlichen Verteilung der Moleküle abhängt. Daß diese Verteilung im Gleichgewichtszustand makroskopisch eine gleichmäßige ist, kann — da auf Ortsangaben verzichtet worden ist — nicht bewiesen, sondern muß von vornherein angenommen werden.

Von der mathematischen Wahrscheinlichkeit  $W$  wird in bekannter Weise<sup>2)</sup> durch Vergleich mit der Wahrscheinlichkeit  $W_0$  eines Normalzustandes zu einer thermodynamischen (relativen) Wahrscheinlichkeit  $W_{th}$  übergegangen:  $W_{th} = \frac{W}{W_0}$ .

Um eine absolute Entropiedefinition mittels des Boltzmannschen Prinzips

$$(2) \quad S = k \lg W_{th} = k \lg W - k \lg W_0$$

zu gewinnen, muß *rein konventionell* der Normalzustand festgelegt werden. Die Art dieser Festlegung ist allein durch Zweckmäßigkeitsgründe bedingt. Hier werde der von Hilbert vorgeschlagene Normalzustand<sup>3)</sup> gewählt. Es sollen sich alle Moleküle gleichmäßig im wirklichen Raume verteilen, so daß jedem dasselbe Teilvolumen zur Verfügung steht, und es sollen alle den gleichen Mikrozustand haben. Bei Zugrundelegung des gewöhnlichen Zustandsraumes sind in  $W_0$  alle  $n_i = 1$  zu setzen, so daß der Wahrscheinlichkeitsansatz zu

1) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 2, Teil 1, S. 469. Berlin 1921.

2) Ebenda S. 494.

3) Vgl. D. Enskog, Ann. d. Phys. 72. S. 329f. 1923.

$$(3) \quad W_{th} = \frac{\prod_z \alpha_z^{n_z}}{\prod_z n_z!}$$

führt<sup>1)</sup>, wo  $\alpha_z = \frac{w_z}{w_0}$  die relative Einzelwahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) der Zelle  $z$  in bezug auf eine Normalzelle mit der Wahrscheinlichkeit  $w_0$  ist. Es fehlt also der Faktor  $N!$ , und damit ist die in der Thermodynamik übliche (aber nicht notwendige) Proportionalität der absoluten Entropie zur Moleküllzahl bei gegebener Temperatur und gegebenem Verhältnis  $V/N$  erreicht. Das ist der Zweck der Auswahl dieses Normalzustandes.

Bei der neuen Auffassung führt derselbe physikalische (nicht derselbe formale) Normalzustand zu der gewöhnlichen Formel

$$(3') \quad W_{th} = \frac{N! \prod_z \alpha_z^{n_z}}{\prod_z n_z!}$$

mit dem Faktor  $N!$ ; denn im  $\nu$ -Raum befinden sich alle Moleküle im Normalzustand in einer und derselben Normalzelle ( $n_z = N$  für die Normalzelle, sonst  $n_z = 0$ ;  $W_0 = w_0^N$ ). Nichtsdestoweniger zeigt sich, daß hierdurch im  $\nu$ -Raum — entgegen den bekannten Resultaten im gewöhnlichen Zustandsraum<sup>2)</sup> — Proportionalität von  $S$  und  $N$  ebenfalls erreicht ist, so daß die Verwendung des genannten Normalzustandes bei beiden Auffassungen des Zustandsraumes zum gleichen Resultat führt.

Die bekannte Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren zur Bestimmung des Maximums von  $W_{th}$  erfordert jetzt für die Nebenbedingungen drei Faktoren  $a, b, c$  (vgl. S. 426) und führt zu der wahrscheinlichsten Verteilung

$$(4) \quad n_z = \alpha_z e^{-a} e^{-b u_z} e^{-c v_z}.$$

Es wird hier und im folgenden als Grundlage das Prinzip benutzt<sup>3)</sup>: Der in Wirklichkeit eintretende thermodynamische Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems ist der

1) Vgl. Stat. Therm. S. 7.

2) Vgl. z. B. A. Smekal, Handb. Bd. IX. S. 226.

3) Vgl. P. Ehrenfest u. V. Trkal, Ann. d. Phys. 65. S. 621. 1921, wo ein entsprechendes Axiom eingeführt ist.

wahrscheinlichste unter allen möglichen, mit den Bedingungen verträglichen Zuständen. Die Abweichungen von ihm (Schwankungen) sind gering und können vernachlässigt werden (eine statistische Form des zweiten Hauptsatzes).

Danach ist die durch (4) gegebene Verteilung die in Wirklichkeit eintretende. Führt man nun eine dem  $\nu$ -Raume entsprechende Zustandssumme über alle möglichen Mikrozustände ein:

$$(5) \quad \tau = \sum_i \alpha_i e^{-b u_i} e^{-c v_i}.$$

( $\tau$  ist eine Funktion allein von  $b$  und  $c$ ), so findet man aus (4):

$$N = e^{-a} \tau, \quad U = -e^{-a} \frac{\partial \tau}{\partial b}, \quad V = -e^{-a} \frac{\partial \tau}{\partial c},$$

also

$$(6) \quad U = -N \frac{\partial \lg \tau}{\partial b}, \quad V = -N \frac{\partial \lg \tau}{\partial c}$$

und für die Entropie des Gleichgewichtszustandes

$$(7) \quad S = k (\lg W_{th})_{\max} = k N \lg \tau + k b U + k c V.$$

$b$  und  $c$  sind von den Bedingungen des Problems abhängig, also Funktionen von  $N$ ,  $U$ ,  $V$ . Die Abhängigkeit von  $N$  braucht nicht berücksichtigt zu werden, da  $N$  nicht verändert wird.  $U$  und  $V$  aber werden als Parameter eingeführt:

$$b = b(U, V), \quad c = c(U, V).$$

$b$  und  $c$  sind also Zustandsfunktionen. Man könnte sie im Prinzip mit Hilfe der entsprechenden beiden Nebenbedingungen (1) eliminieren, sie werden aber besser beibehalten, da sie eine physikalische Bedeutung haben. Es ist sogar bequemer, die Zustandsfunktionen  $U$  und  $V$  durch  $b$  und  $c$  zu ersetzen. Danach ist vermitteltst (6)

$$(7') \quad S = k N \left( \lg \tau - b \frac{\partial \lg \tau}{\partial b} - c \frac{\partial \lg \tau}{\partial c} \right).$$

Um die physikalische Bedeutung von  $b$  und  $c$  zu finden, wird (7) nach  $U$  und  $V$  partiell differenziert, wobei  $\tau$  von  $U$  und  $V$  (durch  $b$  und  $c$ ) abhängig zu denken ist. Man findet

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = k b, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = k c,$$

also

$$(8) \quad dS = k b dU + k c dV.$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der thermodynamischen Formel

$$(8') \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

( $T$  = die absolute Temperatur,  $p$  = der Druck des Gases), so ergibt sich

$$(9) \quad b = \frac{1}{kT}, \quad c = \frac{p}{kT}.$$

Durch die erste Formel wird die Temperatur des Gases statistisch eingeführt, und zwar genau in derselben Weise wie in der gewöhnlichen klassischen Statistik.<sup>1)</sup> Die zweite Formel ist durch die neue Auffassung des Zustandsraumes bedingt und führt auf entsprechendem Wege den Druck des Gases statistisch ein.

Ersetzt man  $b$  und  $c$  durch  $T$  und  $p$  in den Ausdrücken (6), so erhält man die thermische und die kalorische Zustandsgleichung des Gases. Wie erwähnt, ist es jedoch bequemer,  $b$  und  $c$  beizubehalten. Die Einsetzung erübrigt sich auch grundsätzlich, weil die statistischen Größen  $b$  und  $c$  die thermodynamischen  $T$  und  $p$  vollkommen zu ersetzen vermögen; denn sie werden sich als universell und unabhängig von der Natur der Körper erweisen.<sup>2)</sup>

(7') zeigt, daß bei festem Druck und fester Temperatur und damit bei festem Verhältnis  $V/N$  die Entropie tatsächlich proportional der Molekülzahl ist.

Um die Zustandsgleichungen und die Entropie ausdrücklich angeben zu können, muß man unter Zugrundelegung molekularer Hypothesen die Zustandssumme (5) berechnen. Je nach den Annahmen ergeben sich dann in den einzelnen Fällen bekannte Ausdrücke.

## 2. Ideale Gase

Behandelt man ein ideales Gas auf klassischem Wege (keine Gasentartung), so wird die Summe  $\tau$  durch ein Integral,  $\alpha$  entsprechend durch  $d\Omega/\Delta$  ersetzt ( $d\Omega$  ist das

1) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, a.a.O. S. 496 oder M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 127. Leipzig 1921.

2) Vgl. A. Smekal, Handb. Bd. IX. S. 216; dort nur bezüglich der Temperatur.

Volumenelement des Zustandsraumes), und der Proportionalitätsfaktor  $\Delta$  wird als konstant angenommen. Infolgedessen ist  $\Delta$  gleich dem Volumen der gewählten Normalzelle. Er hat daher die Dimension [Wirkung] $^f$ , wo  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Um die Größe der Normalzelle des Zustandsraumes festzulegen, kann im Anschluß an die Quantentheorie  $\Delta = h^f$  gesetzt werden mit der universellen Konstante  $h$ .

$$\tau = \frac{1}{h^f} \int e^{-bu} e^{-cv} d\Omega.$$

Die Energie eines Moleküls wird gemäß dem klassischen Äquipartitionstheorem als rein quadratische Funktion der Impulse aller Freiheitsgrade (in kanonischen Variablen) dargestellt.

$$u = \sum_{i=1}^f c_i p_i^2 - \varepsilon.$$

$\varepsilon$  bezieht sich auf einen konstanten potentiellen Energieanteil (Nullpunktsenergie).

Das Integral zerfällt in einen Anteil allein für das freie Volumen und einen zweiten für die Impulse. Die Integrationsgrenzen der Impulse können als unbeschränkt angenommen werden, weil große Impulse, die wegen der Nebenbedingung  $U = \text{konst.}$  nicht erlaubt sind, dank der Form des Integranden praktisch ausgeschaltet sind.<sup>1)</sup> Entsprechendes gilt für  $v$  bezüglich der oberen Integrationsgrenze; die untere ist Null, weil die Moleküle eines idealen Gases als punktförmig angenommen werden. Man hat somit

$$\int_0^\infty e^{-cv} dv = \frac{1}{c}.$$

Der zweite Anteil wird in bekannter Weise berechnet, und man findet insgesamt

$$(10) \quad \tau = C e^{b\varepsilon} b^{-\frac{f}{2}} \frac{1}{c}.$$

Die Konstante  $C$  enthält alle von  $b$  und  $c$  unabhängigen Faktoren.

1) Vgl. E. Schrödinger, Handb. Bd. X. S. 283.

Hiernach ergeben sich aus (6) die beiden Zustandsgleichungen eines idealen Gases zu

$$V = \frac{N}{c} \quad \text{und} \quad U = N \left( \frac{f}{2b} - \varepsilon \right)$$

oder vermittelt (9) in der gewöhnlichen Form

$$pV = NkT \quad \text{und} \quad U = \frac{f}{2} NkT - N\varepsilon.$$

Für die Entropie erhält man nach (7)

$$S = kN \left[ \left( \frac{f}{2} + 1 \right) \lg T - \lg p + \lg C + \left( \frac{f}{2} + 1 \right) (\lg k + 1) \right].$$

Das ist der klassische Wert einschließlich der klassischen Entropiekonstante  $S_0$ , die durch  $C$  bestimmt wird. In einfachen Fällen ist  $C$  berechenbar. So ist für einatomige Gase ( $f = 3$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $c_i = \frac{1}{2\mu}$ ,  $\mu$  = die Masse des Moleküls)

$$C = \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}}}{h^3}, \quad S_0 = kN \lg \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} e^{\frac{5}{2}}}{h^3},$$

d. i. der Tetrodesche Wert<sup>1)</sup>, und für zweiatomige Gase ( $f = 5$ ,  $c_i = \frac{1}{2\mu}$  bzw.  $\frac{1}{2\Theta}$ ,  $\Theta$  = das Trägheitsmoment des Moleküls) findet man<sup>2)</sup>

$$C = \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} \cdot 8\pi^2 \Theta}{h^5}, \quad S_0 = kN \lg \frac{(2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} \cdot 8\pi^2 \Theta k^{\frac{7}{2}} e^{\frac{7}{2}}}{h^5}.$$

### 3. Flüssige und feste Körper

Schon bei Gasen, die der van der Waalsschen Zustandsgleichung genügen, ist die eine Grundannahme, nämlich die der Unabhängigkeit der Moleküle voneinander, nicht erfüllt,

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. S. 434. 1912.

2) Dieses Resultat stimmt mit der Angabe der klassischen chemischen Konstante zweiatomiger Gase im Handb. Bd. IX. S. 275 bis auf einen Gewichsfaktor  $g$  überein; denn die chemische Konstante  $i$  und die Entropiekonstante  $S_0$  stehen in dem Zusammenhang:

$$S_0 = kN \left( i + \frac{f}{2} + 1 \right).$$

Bezüglich des Gewichsfaktors vgl. Ziff. 7. Daß der Exponent von  $k$  im Handb. zu  $\frac{7}{2}$  anstatt  $\frac{5}{2}$  angegeben ist, beruht auf einem Druckfehler.

um so weniger bei flüssigen und festen Körpern. Während die flüssigen Körper der Statistik bisher nicht zugänglich sind, werden feste Körper in anderer Weise statistisch behandelt, indem nicht Moleküle, sondern Oszillatoren als Grundelemente genommen werden und der ganze feste Körper als ein einziges großes Molekül betrachtet wird.<sup>1)</sup>

Hier sei der Versuch gemacht, diese Fälle doch — wenigstens im großen — nach der bisherigen Auffassung zu behandeln, indem man die Wechselwirkung der Moleküle summarisch berücksichtigt und diese hinterher als unabhängig voneinander betrachtet, ähnlich dem Vorgehen in der kinetischen Theorie der Gase, die den van der Waalsschen Korrekturen genügen. Auf diesem Wege erhält man zwar nicht explizite Zustandsgleichungen, aber ihre Existenz wird erwiesen und auch ihre Form gefunden.

In der allgemeinen Theorie beziehen sich  $\alpha_z$  und  $u_z$  auf das einzelne Molekül. Sie ändern ihren Wert unter dem Einfluß der Gesamtheit der übrigen Moleküle; dieser hängt jedoch nur von der Moleküldichte  $N/V$  ab, so daß an Stelle der Konstanten  $\alpha_z$  und  $u_z$  nunmehr Funktionen  $\alpha_z\left(\frac{N}{V}\right)$  und  $u_z\left(\frac{N}{V}\right)$  treten, die allerdings unbekannt bleiben. Für  $v_z$  ist eine entsprechende Überlegung nicht notwendig, denn der Begriff des freien Volumens setzt das Vorhandensein der übrigen Moleküle von vornherein voraus.

In den allgemeinen Formeln der Ziff. 1 ändert sich dadurch nur folgendes.  $N$  und  $V$  werden nicht variiert, daher bleiben  $\alpha_z$  und  $u_z$  nach wie vor konstant; dagegen wird die Zustandssumme jetzt eine Funktion der Form

$$\tau = \tau\left(b, c, \frac{V}{N}\right),$$

so daß bei der partiellen Differentiation von  $S$  nach  $V$  ein Zusatzglied entsteht:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_v = kc + kN \frac{\partial \lg \tau}{\partial V}.$$

Somit wird jetzt gegenüber (9)

$$(11) \quad T = \frac{1}{kb}, \quad p = \frac{c}{b} + \frac{N}{b} \frac{\partial \lg \tau}{\partial V}.$$

1) Vgl. A. Smekal, Handb. Bd. IX. S. 235 f. und E. Schrödinger, ebenda Bd. X. S. 300.

Die Formeln (6) und (7) ändern sich dagegen nicht. Auch bei diesem etwas komplizierteren Zusammenhang ersetzen die Größen  $b$  und  $c$  vollkommen  $T$  und  $p$ . Zweckmäßig wird man (6) auch in diesem Fall als die Zustandsgleichungen bezeichnen. In der gewöhnlichen Form erhält man sie aber erst, wenn man aus (6)  $c$  berechnet,  $c = c\left(b, \frac{V}{N}\right)$ , und dieses zugleich mit  $b = \frac{1}{kT}$  in die Ausdrücke für  $p$  und  $U$  einsetzt.

$$p = F_1\left(T, \frac{V}{N}\right), \quad U = N \cdot F_2\left(T, \frac{V}{N}\right).$$

Entsprechend ergibt sich

$$S = kN \cdot F_3\left(T, \frac{V}{N}\right),$$

so daß die thermodynamische Grundeigenschaft der Homogenität erster Ordnung von  $U$  und  $S$  in bezug auf  $N$  und  $V$ <sup>1)</sup> hier als Folgerung der gemachten Annahmen über  $\alpha_i$  und  $u_i$  erscheint.

#### 4. Nichtideale Gase

Werden die Kräfte, die die Moleküle aufeinander ausüben, und ihre Eigenvolumina in Betracht gezogen, so treten bekanntlich in der Gastheorie an Stelle der idealen Gasgleichungen die Zustandsgleichungen von van der Waals. Auch hier kommt man zum gleichen Resultat.

Die Berücksichtigung der Molekularkräfte geschieht wie in Ziff. 3. Die Energie eines Moleküls erhält das Zusatzglied  $-\gamma \frac{N}{V}$ , wo der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  eine Molekular-konstante ist.

Das Eigenvolumen der Moleküle wird in folgender Weise berücksichtigt. Aus gastheoretischen Gründen ist das Volumen  $\beta$ , das jedes Molekül im Mittel den anderen versperrt, gleich dem vierfachen Eigenvolumen eines Moleküls. Daher ist das kleinste mögliche freie Volumen eines Moleküls gleich  $\beta$ , und man hat

$$\int_{\beta}^{\infty} e^{-cv} dv = \frac{1}{c} e^{-c\beta}.$$

1) Vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik. 8. Aufl. S. 176f. Berlin u. Leipzig 1927.

Im übrigen bleibt die Berechnung der Zustandssumme  $\tau$  dieselbe wie bei idealen Gasen (Ziff. 2). Man findet

$$\tau = C e^{b\epsilon + \frac{b\gamma N}{V}} b^{-\frac{f}{2}} \frac{1}{c} e^{-c\beta}.$$

(6) und (11) werden jetzt im besonderen zu

$$U = N \left( \frac{f}{2b} - \epsilon - \frac{\gamma N}{V} \right), \quad V = N \left( \frac{1}{c} + \beta \right),$$

$$p = \frac{c}{b} - \frac{\gamma N^2}{V^2}.$$

Durch Elimination von  $c$  und Einsetzung von  $b = \frac{1}{kT}$  folgen die van der Waalsschen Zustandsgleichungen

$$(12) \quad \begin{cases} \left( p + \frac{\gamma N^2}{V^2} \right) (V - N\beta) = NkT, \\ U = \frac{f}{2} NkT - N\epsilon - \frac{\gamma N^2}{V}. \end{cases}$$

$N\beta$  hat die bekannte Bedeutung des vierfachen Eigenvolumens aller Moleküle.

### 5. Der ideale Festkörper

Unter einem idealen (eiatomigen) Festkörper sei hier ein solcher verstanden, dessen Atome Schwingungen um gleichmäßig verteilte, unverrückbare Ruhelagen ausführen, dessen Volumen also unveränderlich, von  $T$  und  $p$  unabhängig ist.<sup>1)</sup> Die freien Volumina aller Atome sind einander gleich.

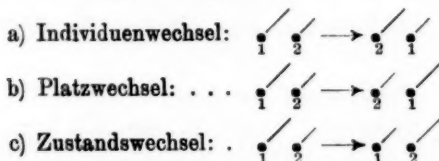
In diesem Fall ist der  $\nu$ -Raum zur statistischen Behandlung nicht verwendbar, weil die bei ihm zugrunde gelegten Vertauschungen durch Platzwechsel nicht ausführbar sind. Ebenso kann der  $\mu$ -Raum nicht benutzt werden, weil Individuenwechsel den nicht zugelassenen Platzwechsel mit bedingt.

Indessen ist ein reduzierter Zustandsraum verwendbar. Da die Atome des festen Körpers überhaupt keine Trans-

1) Man könnte die folgenden Überlegungen auch bei einer weniger scharfen Idealisierung durchführen, indem man das Volumen nicht als konstant betrachtet. Dadurch würde die Volumenabhängigkeit, die oben weggelassen, in den Ausdrücken nicht ausgeschaltet werden. Da aber der funktionelle Zusammenhang unbekannt bleibt, und das Wesentliche die Temperaturabhängigkeit ist, so ist im Text diese vereinfachende Einschränkung vorgenommen worden.

lationsbewegung ausführen, so fallen die Lagekoordinaten im  $\mu$ -Raum fort. Andererseits haben nach Voraussetzung alle Moleküle ein gleiches festes freies Volumen. Auch die Volumencoordinate des  $\nu$ -Raums kommt daher nicht in Betracht. Die Unterscheidungsmerkmale fallen somit weg;  $\mu$ - und  $\nu$ -Raum verschmelzen in einen reduzierten Zustandsraum. An Stelle des Individuenwechsels im  $\mu$ -Raum bzw. des Platzwechsels im  $\nu$ -Raum tritt im reduzierten Zustandsraum ein Austausch aller noch vorhandenen Bestimmungsstücke der Atome (die Lagekoordinaten gehören nicht mehr dazu), man könnte sagen ein *Zustandswechsel*.<sup>1)</sup>

Die Unterschiede bei den drei Wechsels seien durch ein Schema veranschaulicht. Die Zahlen beziehen sich auf eine Numerierung der Moleküle; die Striche deuten ihren Mikrozustand — ausgenommen den Ort — an; letzterer wird durch die relative Lage veranschaulicht.



Verschmelzen die beiden Räume beim Festkörper zu einem, so muß auch der Unterschied im Wahrscheinlichkeitsansatz in (3) und (3') verschwinden. Das ist in der Tat der Fall, wenn man den in Ziff. 1 verwendeten Normalzustand auch jetzt heranzieht. Die geforderte räumlich gleichmäßige Verteilung der Atome im Normalzustand ist hier von selbst erfüllt. Ferner sollen die Mikrozustände aller Moleküle gleich sein, d. h. hier: alle sollen sich im gleichen Schwingungszustand und infolgedessen in ein und derselben Zelle des reduzierten Zustandsraumes befinden. Das führt zum Ansatz (3').

1) Auch M. Planck hebt den Unterschied in der statistischen Behandlung von Gasmolekülen und von Oszillatoren hervor (vgl. Wärmestrahlung, S. 209) und trägt ihm in der Weise Rechnung, daß für Gasmoleküle an Stelle des  $\mu$ -Raumes der  $\Gamma$ -Raum eingeführt wird, wobei dann eine Division durch  $N!$  erforderlich ist. Hier dagegen regelt sich alles durch die konsequente Heranziehung des angegebenen Normalzustandes.

Die allgemeine Theorie in Ziff. 1 ändert sich folgendermaßen: In den Formeln fehlt alles, was sich auf das Volumen und die freien Volumina bezieht, denn die Nebenbedingung  $V = \text{konst.}$  fällt, als von selbst erfüllt, fort. Man erhält

$$\tau = \sum_s \alpha_s e^{-b u_s}, \quad U = -N \frac{\partial \lg \tau}{\partial b}, \quad S = k N \left( \lg \tau - b \frac{\partial \lg \tau}{\partial b} \right), \\ b = \frac{1}{k T}.$$

$U$  und  $S$  erscheinen als Funktionen allein von  $b$  bzw.  $T$ . Es fehlt die thermische Zustandsgleichung, da auf die Volumenabhängigkeit von vornherein verzichtet ist. Der Druck bleibt unbestimmt; er kann statistisch nicht eingeführt werden.

Die Berechnung der Zustandssumme für das Atom als räumlichen Oszillator kann beispielsweise auf klassischem oder „klassisch“-quantentheoretischem Wege ausgeführt werden. Man erhält dabei die bekannten Resultate: das klassische Dulong-Petitsche Gesetz bzw. die Einsteinsche Theorie der Festkörper usw. Für die Nullpunksentropie des Körpers erhält man quantentheoretisch hiernach  $S = 0$  im Einklang mit dem Nernstschen Wärmesatz und nicht wie auf Grund anderer Definitionen einer absoluten Entropie einen Nullpunktswert von  $k \lg N!$ , der bekanntlich Bedenken erregt hat.<sup>1)</sup>

Das Resultat  $S = 0$  bedeutet hier, daß sich der Körper im absoluten Nullpunkt der Temperatur im Normalzustand befindet, wodurch die Auswahl des letzteren beim Festkörper einen physikalischen Sinn bekommt.

Es sei noch bemerkt, daß sich der hier betrachtete Fall eines *idealen* Festkörpers von dem in Ziff. 3 behandelten Fall des *allgemeinen* festen Körpers prinzipiell unterscheidet, daß er sich aber — wie gezeigt worden ist — doch in die allgemeine Theorie einordnen läßt, indem die Formeln geeignet spezialisiert werden. Der Grund liegt in der Gültigkeit des Ansatzes (3') in beiden Fällen.<sup>2)</sup>

1) Vgl. A. Smekal, Enzykl. d. math. Wiss. 5, 3. S. 1211 f.

2) Rechnet man mit dem  $\mu$ -Raum, so ist die Einordnung wegen der Verschiedenheit der Ansätze (3) und (3') nicht möglich. Es ist eine Abänderung der allgemeinen Theorie notwendig. In Stat. Therm. ist im Falle des idealen Festkörpers auf S. 9 demgemäß  $\sigma$  mit dem jetzigen  $\tau$  zu identifizieren, und im Ausdruck für die Entropie sind die Glieder  $1 - \lg N$  wegzulassen.

Daher spielt es für die allgemeine Theorie keine Rolle, ob sich in Wirklichkeit der feste Körper in dem hier geschilderten Sinn ideal verhält oder nicht.

### 6. Nicht reaktionsfähige Gemische

Betrachtet man unter den gleichen Bedingungen wie den einzelnen Körper ein Gemisch von zwei Komponenten, das zunächst als nicht reaktionsfähig angesehen wird, so ist der Wahrscheinlichkeitsansatz für das gesamte System in leicht verständlicher Bezeichnungsweise

$$W = \frac{(N_1 + N_2)! \prod_z w_z^{n_z} \cdot \prod_z \omega_z^{v_z}}{\prod_z n_z! \cdot \prod_z v_z!}.$$

Jede Komponente hat ihren eigenen Zustandsraum, auf dessen Zerlegung sich die Einzelwahrscheinlichkeiten  $w_z$  und  $\omega_z$  beziehen, entsprechend den verschiedenen Eigenschaften der beiden Molekülsorten.

Die Vertauschungszahl  $(N_1 + N_2)!$  entsteht durch Realisation eines und desselben Makrozustandes vermöge Platzwechsels aller Moleküle.<sup>1)</sup> Unwesentlich sind nur diejenigen  $n_z!$  bzw.  $v_z!$  Vertauschungen, die sich auf Moleküle derselben Sorte in der gleichen Zustandszelle beziehen.

An dieser Stelle zeigt sich die Notwendigkeit der Verwendung des Platzwechsels im  $\nu$ -Raum, denn Individuenwechsel von verschiedenartigen Gasmolekülen ist nicht zulässig.

Als Normalzustand wird ein solcher gewählt, bei dem sich jede der beiden Komponenten für sich im Normalzustand befindet.<sup>2)</sup> Es ist ihm eine bestimmte Zelleneinteilung des wirklichen Raumes zugrunde gelegt in Zellen von zwei verschiedenen Größen. In jeder befindet sich je ein Molekül der einen Komponente. Platzwechsel der Moleküle verschiedener Sorte ist infolgedessen nicht mehr zugelassen. Demnach ist

$$W_0 = \frac{N_1! w_0^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{N_2! \omega_0^{N_2}}{N_2!} = w_0^{N_1} \omega_0^{N_2}$$

1) Vgl. M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlung S. 220.

2) In Stat. Therm. S. 17 ist im  $\mu$ -Raum derselbe physikalische Normalzustand verwendet. Die Resultate stimmen überein.

und

$$(13) \quad W_{th} = \frac{(N_1 + N_2)! \prod_z \alpha_z^{n_z} \prod_z \beta_z^{v_z}}{\prod_z n_z! \prod_z v_z!}$$

mit den relativen Einzelwahrscheinlichkeiten  $\alpha_z = \frac{w_z}{w_0}$  und  $\beta_z = \frac{w_z}{w_0}$ .

Die Bedingungen der Abgeschlossenheit des Systems sind hier

$$\begin{array}{l|l} \sum_z n_z = N_1 = \text{konst.} & a_1 \\ \sum_z v_z = N_2 = \text{konst.} & a_2 \\ \sum_z n_z u_z + \sum_z v_z u'_z = U = \text{konst.} & b \\ \sum_z n_z v_z + \sum_z v_z v'_z = V = \text{konst.} & c \end{array}$$

Die in Ziff. 1 angewandte Methode der Berechnung des Gleichgewichtszustandes auf Grund des dort angeführten Prinzips liefert hier bei Verwendung von vier Multiplikatoren  $a_1, a_2, b, c$

$$(14) \quad \begin{cases} n_z = \alpha_z e^{-a_1} e^{b u_z} e^{c v_z}, \\ v_z = \beta_z e^{-a_2} e^{b u'_z} e^{-c v'_z}. \end{cases}$$

Man führt für jede Komponente eine Zustandssumme  $\tau$  ein

$$(15) \quad \begin{cases} \tau_1 = \sum_z \alpha_z e^{-b u_z} e^{-c v_z}, \\ \tau_2 = \sum_z \beta_z e^{-b u'_z} e^{-c v'_z}, \end{cases}$$

die sich auf den entsprechenden  $v$ -Raum bezieht und im allgemeinen (außer im Fall idealer Gase) nicht nur von  $b$  und  $c$ , sondern noch von den Moleküldichten  $\frac{N_1}{V}$  und  $\frac{N_2}{V}$  abhängen wird. Damit ist die Einwirkung aller Moleküle aufeinander wie auf S. 433 berücksichtigt.

Mit Hilfe dieser Zustandssummen wird

$$N_1 = e^{-a_1} \tau_1, \quad N_2 = e^{-a_2} \tau_2$$

und

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= -N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial b} - N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial b}, \\ V &= -N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial c} - N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial c}, \\ S &= k N_1 (\lg \tau_1 - \lg k_1) + k N_2 (\lg \tau_2 - \lg k_2) + k b U + k c V \\ &= k N_1 \left( \lg \tau_1 - \lg k_1 - b \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial b} - c \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial c} \right) \\ &\quad + k N_2 \left( \lg \tau_2 - \lg k_2 - b \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial b} - c \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial c} \right). \end{aligned} \right.$$

$k_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$  und  $k_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$  bedeuten die Molekülkonzentrationen.

Man beachte, daß sich außer bei idealen Gasen die einzelnen Glieder der Summen keineswegs allein auf je eine der beiden Komponenten beziehen, daß aber die thermodynamische Annahme der Homogenität erster Ordnung von  $U$  und  $S$  in  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $V$  erfüllt ist.

Die Bedeutung der Multiplikatoren  $b$  und  $c$  ergibt sich wiederum durch partielle Differentiation von  $S$  nach  $U$  und  $V$  und durch Vergleich mit (8). Da  $\tau_1$  und  $\tau_2$  hier außerdem von  $V$  abhängen, so findet man

$$(17) \quad T = \frac{1}{kb}, \quad p = \frac{c}{b} + \frac{N_1}{b} \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial V} + \frac{N_2}{b} \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial V}.$$

Hiernach bildet (16) das System der Zustandsgleichungen des Gemisches, da  $b$  und  $c$  wiederum die Rolle der Temperatur und des Druckes übernehmen.

Sind mehr als zwei Komponenten vorhanden, so erhält man in (16) Summen mit einer entsprechenden Anzahl von Gliedern.

Für ein Gemisch von idealen Gasen bzw. von Gasen, bei denen die in Ziff. 4 angegebenen Korrekturen berücksichtigt werden, ergibt sich bei Anwendung von Ansätzen für die Zustandssummen, die denen in Ziff. 2 bzw. Ziff. 4 entsprechen, das Daltonsche Gesetz der Partialdrucke, der Gibbssche Satz der Additivität der Entropie bzw. die van der Waalschen Zustandsgleichungen eines Gemisches, alles im Einklang

mit der Thermodynamik dieser Gemische. Beim idealen Gasgemisch ist einfach

$$(17') \quad T = \frac{1}{kb}, \quad p = \frac{c}{b}.$$

Als neues Resultat ordnet sich hier die Theorie einer verdünnten Lösung der allgemeinen Theorie ohne weiteres ein. In den Zustandssummen wird die Abhängigkeit von  $N_0/V$  allein berücksichtigt, nicht aber die von den übrigen Moleküldichten  $N_k/V$ , wo sich  $N_0$  auf das Lösungsmittel,  $N_k$  auf die gelösten Stoffe bezieht. Es werden also nur Einwirkungen der Moleküle des Lösungsmittels aufeinander und auf die übrigen betrachtet, dagegen Wechselwirkungen der übrigen Moleküle untereinander — auch solche eines und desselben Stoffes — vernachlässigt.

Dann beziehen sich in (16) die ersten Glieder der Summen in den Ausdrücken für  $U$  und  $V$  allein auf das Lösungsmittel und stellen seine Zustandsgrößen so dar, als ob die gelösten Stoffe nicht vorhanden wären. Die übrigen Glieder geben die Zusätze, die die gelösten Stoffe liefern würden, wenn sie jeweils allein im Lösungsmittel wären. Das ist der bekannte Ansatz für verdünnte Lösungen.<sup>1)</sup> Die Summen haben auch diejenige homogene Form, die in der Thermodynamik angenommen wird.

Für die Entropie liegt wegen der Glieder mit den Konzentrationen die Sache etwas anders; aber der erhaltene Ausdruck entspricht wiederum demjenigen, der in der Thermodynamik durch eine besondere Überlegung (ein Gedankenexperiment) gewonnen wird.<sup>2)</sup>

Allerdings ist gegenüber der Thermodynamik ein Unterschied vorhanden: Die Koeffizienten der Molekülzahlen bei den Summen hängen hier außer von  $b$  und  $c$  noch von  $N_0/V$  ab, während sie in der Thermodynamik Funktionen allein von  $T$  und  $p$  sind.

#### 7. Reaktionsfähige Gemische

Als Beispiel eines solchen Falles möge die Joddissoziation untersucht werden.

$$J_2 = 2J.$$

1) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, S. 224 f.

2) Ebenda S. 228 f.

Die Gase werden zunächst nicht als ideal angesehen.

$N_1$  sei die Anzahl der vorhandenen Jodmoleküle,  $N_2$  die der freien Jodatome. Bei dem Umsatz ist  $N = 2N_1 + N_2$  konstant.

Die Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes, charakterisiert durch die Molekülzahlen  $n_z$  und  $\nu_z$ , ist dieselbe wie in Ziff. 6; denn, da nicht Individuenwechsel aller Atome [dieser würde den Vertauschungsfaktor  $(2N_1 + N_2)!$  ergeben], sondern Platzwechsel der Moleküle und der freien Atome zugrunde gelegt wird, so ändert sich der Vertauschungsfaktor  $(N_1 + N_2)!$  nicht.

Als Normalzustand muß ein solcher gewählt werden, der sich auf die unabhängigen Komponenten des Gemisches, d. h. hier auf die Jodatome, bezieht und infolgedessen nicht der Variation unterliegt: Das Gemisch sei vollständig in Atome zerfallen, und das reine Atomgas befinde sich seinerseits in dem in Ziff. 1 angegebenen Normalzustand.

Demgemäß ist

$$W_0 = \omega_0^{2N_1 + N_2}$$

und

$$W_{th} = \frac{(N_1 + N_2)! \prod_z \left( \frac{w_z}{\omega_0^{\frac{1}{2}}} \right)^{n_z} \prod_z \left( \frac{w_z}{\omega_0} \right)^{\nu_z}}{\prod_z n_z! \prod_z \nu_z!}.$$

Führt man die Einzelwahrscheinlichkeit einer Normalzelle des Jodmoleküls  $w_0$  und die obigen Größen  $\alpha_z$  und  $\beta_z$  ein, so kann man  $W_{th}$  die Form geben:

$$W_{th} = \frac{(N_1 + N_2)! \prod_z \alpha_z^{n_z} \prod_z \beta_z^{\nu_z}}{\prod_z n_z! \prod_z \nu_z!} \cdot \left( \frac{w_0}{\omega_0^{\frac{1}{2}}} \right)^{N_1}.$$

Man erhält also gegenüber (13) einen Zusatzfaktor. Es läßt sich aber — das geschieht im folgenden — die alte Form (13) von  $W_{th}$  erreichen, wenn man  $\alpha_z = \frac{w_z}{\omega_0^{\frac{1}{2}}}$  statt  $\alpha_z = \frac{w_z}{w_0}$  setzt, d. h. beim Jodmolekülgas einen anderen, auf die Atome zurückgehenden Normalzustand einführt. Konsequenterweise muß das dann schon beim Einzelgas in Ziff. 1 geschehen. Man muß die Struktur der Moleküle berücksichtigen.

sichtigen. Indessen zeigt sich, daß durch eine derartige Vertiefung des Ausgangsproblems nichts als  $\alpha_z$  und dadurch in den Endresultaten die Zustandssumme  $\tau$  geändert werden, und zwar erhalten alle  $\alpha_z$  und  $\tau$  einen konstanten Zusatzfaktor  $w_0/\omega_0^2$ . Dieser bleibt vollständig unbestimmt, weil man keine Möglichkeit hat,  $w_0$  und  $\omega_0^2$  miteinander zu vergleichen. Da aber die Festsetzung des Normalzustandes willkürlich ist, so ist durch diese Unbestimmtheit in bezug auf einen Faktor nicht ein neues Moment hineingekommen, sondern sie liegt in der Natur der Sache. Auch in der Quantenstatistik bleiben derartige Gewichtsfaktoren unbestimmt.<sup>1)</sup>

Diese Tatsache überträgt sich auf eine beliebige chemische Reaktion in einem gegebenen Gemisch. Der Wahrscheinlichkeitsansatz ist derselbe wie für ein nicht reaktionsfähiges Gemisch, falls in den relativen Einzelwahrscheinlichkeiten unbestimmte konstante Gewichtsfaktoren  $g$  mitgeführt werden.

Das neue Prinzip, das der Nernstsche Wärmesatz in die Statistik hineinträgt, läuft allerdings darauf hinaus, derartige Zusatzfaktoren relativ zueinander zu bestimmen.<sup>2)</sup> Danach würde der obige Faktor  $\frac{w_0}{\omega_0^2} = 1$  gesetzt werden, weil für die Normalzustände beider Gase (Molekül- und Atomgas dieselbe Wahrscheinlichkeit gefordert wird:  $w_0^{N_1} = \omega_0^{2N_1}$ . [Nach dem Nernstschen Satz ist im absoluten Nullpunkt, d. h. im Normalzustand  $(S_0)_{\text{mol}} = (S_0)_{\text{at}}$  (vgl. S. 437).] Das bezieht sich indessen nur auf Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern. Für Gase wird der Faktor erst durch die Theorie der Entartung bestimmt, von der hier abgesehen wird.

Die Nebenbedingungen der Variation sind gegenüber Ziff. 6 geändert. Sie lauten hier

$$\begin{array}{lcl} 2 \sum_z n_z + \sum_z v_z & = N = \text{konst.} & a \\ \sum_z n_z u_z + \sum_z v_z u'_z & = U = \text{konst.} & b \\ \sum_z n_z v_z + \sum_z v_z v'_z & = \mathcal{V} = \text{konst.} & c \end{array}$$

1) Vgl. A. Smekal, Enzykl. d. math. Wiss. 5, 3. S. 1209.

2) Vgl. A. Smekal, Handb. IX. S. 268.

Die gewöhnliche Methode ergibt für den Gleichgewichtszustand [ $\tau_1$  und  $\tau_2$  bedeuten dieselben Zustandssummen (15) wie früher]:

$$(18) \quad \begin{cases} n_2 = (N_1 + N_2) \alpha_2 e^{-2a} e^{-b u_2} e^{-c v_2} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_1}}, \\ v_2 = (N_1 + N_2) \beta_2 e^{-a} e^{-b u_2'} e^{-c v_2'} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}}. \end{cases}$$

Bei der Ausführung der Rechnung, auf die hier verzichtet worden ist, ist besonders darauf zu achten, daß  $N_1$  und  $N_2$  bei der Variation veränderlich sind und somit auch  $\alpha_2$ ,  $u_2$  usw. variiert werden müssen. Deshalb treten die letzten  $e$ -Faktoren auf.

Durch Summation ergibt sich

$$(19) \quad \begin{cases} k_1 = e^{-2a} \tau_1 e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_1}}, \\ k_2 = e^{-a} \tau_2 e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}}. \end{cases}$$

Für  $U$ ,  $V$  und  $S$  findet man daraus die gleichen Ausdrücke (16) wie für ein nicht reaktionsfähiges Gemisch, so daß sich ein reaktionsfähiges Gemisch im Gleichgewicht wie ein gewöhnliches verhält.

Die Faktoren  $b$  und  $c$  haben dieselbe physikalische Bedeutung wie stets. Das zeigt der Beweis der Formeln (17), der durch Differentiation von  $S$  nach  $U$  und  $V$  geliefert wird.

Neu gegenüber Ziff. 6 ist die Gleichgewichtsbedingung der chemischen Reaktion. Man erhält sie durch Elimination von  $a$  aus (19)

$$(20) \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_1}{\tau_2} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_1} - 2 \left( N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_2} + N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2} \right)}.$$

Das ist das Massenwirkungsgesetz. Die rechte Seite ist die Gleichgewichtskonstante, sie hängt ab von  $b$ ,  $c$  und den Moleküldichten  $N_1/V$  und  $N_2/V$ . Bei idealen Gasen fehlen die  $e$ -Faktoren;  $b$  und  $c$  lassen sich nach (17') allein durch  $T$  und  $p$  ausdrücken, die rechte Seite ist somit eine Funktion nur von  $T$  und  $p$  und ist für Reaktionen bei festem  $T$  und  $p$  eine Konstante.

Betrachtet man von nun an die Gase als ideal, so ist unter Hinzufügung eines Gewichtsfaktors nach Formel (10) die Zustandssumme der zweiatomigen Jodmoleküle ( $f=5$ )

$$\tau_1 = g_1 C_1 e^{b_2} b^{-\frac{5}{2}} \frac{1}{c}$$

und die der Jodatome ( $f = 3$ ,  $\varepsilon = 0$ )

$$\tau_2 = g_2 C_2 b^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{c}.$$

Daraus ergibt sich als Massenwirkungsgesetz der Joddissoziation

$$\frac{k_1}{k_2^2} = \frac{g_1}{g_2^2} \frac{C_1}{C_2^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{p}{(kT)^{5/2}}$$

oder mit den chemischen Konstanten der Gasdissoziation

$$i = \lg \left( g C k^{\frac{f}{2} + 1} \right)$$

$$\lg k_1 - 2 \lg k_2 = \lg p - \frac{3}{2} \lg T + \frac{\varepsilon}{kT} + i_1 - 2i_2.$$

$C_1$  und  $C_2$  können aus den molekularen Eigenschaften berechnet werden. Ihre Werte sind auf S. 432 angegeben.  $g_1$  und  $g_2$  bleiben dagegen unbestimmt. Aber man kann das Verhältnis  $g_1 : g_2^2$  auf experimentellem Wege aus obiger Beziehung bestimmen.

Damit ist die Gibbssche Formel für die Gleichgewichtskonstante der Gasdissoziation hier im Spezialfalle der Joddissoziation gefunden. Der allgemeine Fall der Gasdissoziation erledigt sich entsprechend.

Betrachtet man die Gase als den van der Waalsschen Zustandsgleichungen gehorchend, so wird (vgl. Ziff. 4)

$$\tau_1 = g_1 C_1 e^{b_1 + b \frac{\gamma_{11} N_1 + \gamma_{12} N_2}{V}} b^{-\frac{5}{2}} \frac{1}{c} e^{-c\beta_1},$$

$$\tau_2 = g_2 C_2 e^{b \frac{\gamma_{12} N_1 + \gamma_{22} N_2}{V}} b^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{c} e^{-c\beta_2}$$

und nach (20)

$$\frac{k_1}{k_2^2} = \frac{g_1}{g_2^2} \frac{C_1}{C_2^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT} + 2 \left[ \frac{\gamma_{11} N_1 + \gamma_{12} N_2 - 2(\gamma_{12} N_1 + \gamma_{22} N_2)}{kT V} \right]} \cdot \frac{1}{(kT)^{5/2}} c e^{-c(\beta_1 - 2\beta_2)}.$$

( $\gamma_{12}$  = Molekularkonstante der Wechselwirkung beider Gase.)

Die Zurückführung der rechten Seite allein auf Temperatur, Druck und die Konzentrationen ist im Prinzip möglich, gestaltet sich aber umständlich. Bequemer ist es, sie auf  $T$  und  $V$  zurückzuführen, indem man  $c$  durch  $V$  ausdrückt vermöge der Beziehung  $V - N_1 \beta_1 - N_2 \beta_2 = \frac{N_1 + N_2}{c}$ . Letztere

folgt aus (16). Dann erscheinen links an Stelle der Konzentrationen die Molekühlzahlen wie stets, wenn man auf  $T$  und  $V$  zurückgeht.<sup>1)</sup>

#### 8. Gleichgewicht zwischen mehreren Körpern

Um das Gleichgewicht zwischen zwei oder mehreren homogenen Körpern, die sich in Wärmeenergie- und Volumenaustausch befinden, zu berechnen, kann man so verfahren, daß man jeden einzelnen Körper als für sich im Gleichgewichtszustand befindlich ansieht, also die bisherigen Formeln für ihn ansetzt und hinterher nach denjenigen Bedingungen fragt, bei denen sich die Körper auch untereinander im Gleichgewicht befinden. Für die Wahrscheinlichkeit des Gesamtsystems wird nach dem Multiplikationssatz das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Körper angesetzt:  $W = \prod_i W_i$ . Jedes einzelne  $W_i$  kann bei Zulassung von Wechselwirkungen sein Maximum noch vergrößern. Bei der Bestimmung des endgültigen Maximums von  $W$  sind die Nebenbedingungen der Variation wieder die der Abgeschlossenheit des Gesamtsystems:

$$\begin{aligned} N_i &= \text{konst.} && \text{für alle } i, \\ U &= \sum_i U_i = \text{konst.}, \\ V &= \sum_i V_i = \text{konst.} \end{aligned}$$

Als Resultat ergibt sich, daß im Gleichgewicht alle Körper die gleiche Temperatur und den gleichen Druck haben müssen.

Dieser Weg ist im wesentlichen derjenige, den die Thermodynamik einschlägt; der statistischen Betrachtungsweise ist ein anderer mehr angemessen, bei dem man von einem Wahrscheinlichkeitsansatz für das Gesamtsystem ausgeht und sofort nach dem endgültigen Maximum der Wahrscheinlichkeit bei den genannten Nebenbedingungen fragt. Daß jeder einzelne Körper im gemeinsamen Gleichgewichtszustand auch für sich im Gleichgewicht ist, ergibt sich dann als Folgerung. Dagegen erhält man keine besonderen Gleichgewichtsbedingungen für

1) Vgl. Stat. Therm. S. 41 und 43.

Temperatur und Druck; vielmehr wird deren Gleichheit dadurch Rechnung getragen, daß für das gesamte System nur je eine charakteristische Größe  $b$  und  $c$  eingeführt wird.

Der Einfachheit halber werden nur zwei Körper angenommen. Der Wahrscheinlichkeitsansatz ist

$$W = \frac{N_1! \prod_z w_z^{n_z}}{\prod_z n_z!} \cdot \frac{N_2! \prod_z \omega_z^{r_z}}{\prod_z r_z!}.$$

Er unterscheidet sich von demjenigen in Ziff. 6 dadurch, daß bei den Vertauschungen nur solche der Moleküle eines und desselben Körpers untereinander zugelassen sind. Da es sich bei den Vertauschungen um Platzwechsel handelt, so ist das bei getrennten Körpern im Gegensatz zu einem Gemisch erforderlich.

Als Normalzustand des Systems wird derjenige gewählt, bei dem sich jeder Körper für sich im Normalzustand nach Ziff. 1 befindet.

$$W_0 = w_0^{N_1} \omega_0^{N_2}.$$

Es folgt

$$(21) \quad W_{th} = \frac{N_1! \prod_z \alpha_z^{n_z}}{\prod_z n_z!} \cdot \frac{N_2! \prod_z \beta_z^{r_z}}{\prod_z r_z!}.$$

$W_{th}$  ist rein multiplikativ aufgebaut, d. h. die Entropie  $S$  eines Systems von Körpern rein additiv im Einklang mit der Thermodynamik.

Auf die Durchführung der Berechnung des Maximums der Wahrscheinlichkeit wird wieder verzichtet. Zu beachten ist, daß in diesem Fall  $\alpha_z$  und  $u_z$  nach Ziff. 3 von dem hier veränderlichen Volumen  $V_1$  abhängen und mit variiert werden müssen:  $\delta u_z = \frac{\partial u_z}{\partial V_1} \delta V_1 = \frac{\partial u_z}{\partial V_1} \sum_z v_z \delta n_z$  usw. Entsprechendes gilt für den zweiten Körper. Dadurch entstehen die Glieder mit den Ableitungen nach  $V_1$  und  $V_2$ .

Man erhält

$$(22) \quad \begin{cases} n_z = \alpha_z e^{-a_1} e^{-b u_z} e^{-c_1 v_z}, \\ v_z = \beta_z e^{-a_2} e^{-b u_z'} e^{-c_2 v_z'}, \end{cases}$$

wobei

$$c_1 = c - N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial V_1} \quad \text{und} \quad c_2 = c - N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial V_2}$$

gesetzt worden ist, und bei Einführung der Zustandssummen

$$(23) \quad \begin{cases} \tau_1 = \sum \alpha_z e^{-b u_z} e^{-c_1 v_z}, \\ \tau_2 = \sum \beta_z e^{-b u_z'} e^{-c_2 v_z'} \end{cases}$$

wird

$$N_1 = e^{-a_1} \tau_1, \quad N_2 = e^{-a_2} \tau_2$$

und

$$(24) \quad \begin{cases} U_1 = -N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial b}, & U_2 = -N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial b}, \\ V_1 = -N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial c_1}, & V_2 = -N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial c_2}, \\ S_1 = k N_1 \left( \lg \tau_1 - b \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial b} - c_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial c_1} \right), \\ S_2 = k N_2 \left( \lg \tau_2 - b \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial b} - c_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial c_2} \right). \end{cases}$$

Partielle Differentiation von  $S = S_1 + S_2$  nach  $U$  und  $V$  ergibt

$$(25) \quad T = \frac{1}{k b}, \quad p = \frac{c}{b} = \frac{c_1}{b} + \frac{N_1}{b} \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial V_1} = \frac{c_2}{b} + \frac{N_2}{b} \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial V_2},$$

so daß auch hier  $b$  und  $c$  die (überall gleiche) Temperatur und den (ebenfalls überall gleichen) Druck des Systems darstellen, während  $c_1$  und  $c_2$  sich auf je einen Körper beziehen (die Bedeutung der GröÙe  $c$  bei einem homogenen Körper haben).

Für jeden der beiden Körper erhält man also das gesamte frühere Formelsystem eines homogenen, abgeschlossenen Körpers. Jeder ist für sich im Gleichgewicht.

Alles überträgt sich ohne weiteres auf den Fall mehrerer Körper. Die Zustandsgrößen des Systems setzen sich rein additiv aus den entsprechenden GröÙen für die einzelnen Körper zusammen.

### 9. Reaktionen zwischen mehreren Körpern

Nimmt man wieder der Einfachheit halber nur zwei homogene Körper (Phasen), so kann eine Reaktion zwischen ihnen nur in einer Umwandlung des Aggregatzustandes oder der Modifikation bestehen (Verdampfung usw.). Diese spielen in der Statistik keine andere Rolle als eine beliebige chemische Reaktion.

Es sei hier der Fall der Verdampfung einer Flüssigkeit, etwa des Wassers, herausgegriffen unter der Annahme, daß das flüssige Molekül durch Assoziation von  $m$  gasförmigen entsteht, also ein  $m$ -faches Molekulargewicht hat.

$$(\text{H}_2\text{O})_{m \text{ fl.}} = m \{ \text{H}_2\text{O} \}_{\text{dampf}}.$$

Konstant ist bei der Verdampfung die Gesamtzahl der vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen:  $N = m N_1 + N_2 = \text{konst.}$

Die Berechnung des Gleichgewichtes kann wie in Ziff. 8 mit Hilfe der dort angegebenen beiden Methoden erfolgen, die natürlich zum gleichen Resultat führen. Angedeutet sei hier nur die rein statistische zweite Methode.

Nach Ziff. 7 ist der Wahrscheinlichkeitsansatz für das System derselbe wie im Fall keiner Reaktion, also (21).

Allein die Nebenbedingungen sind anders, und zwar

$$\begin{array}{lcl} m \sum_z n_z + \sum_z v_z & = & N = \text{konst.} \\ \sum_z n_z u_z + \sum_z v_z u'_z & = & U = \text{konst.} \\ \sum_z n_z v_z + \sum_z v_z v'_z & = & V = \text{konst.} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right\}$$

Bei der Variation ist jetzt zu beachten, daß sowohl  $N_1$  und  $N_2$  als auch  $V_1$  und  $V_2$  veränderlich sind und daher z. B.

$$\delta u_z = \frac{\partial u_z}{\partial N_1} \sum_z \delta n_z + \frac{\partial u_z}{\partial V_1} \sum_z v_z \delta n_z$$

ist. Man erhält zunächst

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_z = N_1 \alpha_z e^{-a m} e^{-b u_z} e^{-c_1 v_z} e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1}}, \\ v_z = N_2 \beta_z e^{-a} e^{-b u'_z} e^{-c_2 v'_z} e^{N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}}, \end{array} \right.$$

wo  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  dieselbe Bedeutung wie in Ziff. 8 haben, und daraus ergeben sich alle Endformeln von Ziff. 8 in derselben Form (24) und (25), d. h. das System verhält sich im Gleichgewichtszustand so, als ob keine Reaktion möglich wäre

Durch Summation ergibt sich aus (26) weiter

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 = e^{-a m} \tau_1 e^{N_1 \frac{\partial \lg \tau_1}{\partial N_1}}, \\ 1 = e^{-a} \tau_2 e^{N_2 \frac{\partial \lg \tau_2}{\partial N_2}}, \end{array} \right.$$

woraus durch Elimination von  $a$  als neues, für diesen Fall charakteristisches Resultat die Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion folgt.

$$(28) \quad 1 = \frac{r_1}{r_2^m} e^{N_1 \frac{\partial \lg r_1}{\partial N_1} - m N_2 \frac{\partial \lg r_2}{\partial N_2}}.$$

Die rechte Seite entspricht der Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion [vgl. (20)]. Sie ist in diesem Fall im besonderen gleich 1, weil alle in Frage kommenden Konzentrationen gleich 1 sind.

Aus den thermischen Zustandsgleichungen beider Körper [enthalten in (24)] und aus (25) folgt, daß die Gleichgewichtskonstante eine Funktion allein von  $T$  und  $p$  ist, so daß (28) eine funktionelle Beziehung dieser Zustandsgrößen im Gleichgewicht darstellt. Sie drückt also die Existenz und die Form der Dampfdruckkurve aus. In ihr ist die Theorie der Verdampfung (Schmelzung usw.) enthalten. Zu näheren Angaben über den Verlauf dieser Kurve bedarf es noch Annahmen über die molekulare Konstitution der Moleküle der Flüssigkeit und des Dampfes, die wie in Ziff. 2 Ausdrücke für die Zustandssummen  $r_1$  und  $r_2$  liefern. Beispielsweise kann man den Dampf als ideales Gas und — im Falle der Sublimation — den Festkörper auch als idealen (Ziff. 5) ansehen<sup>1)</sup> (beide seien einatomig:  $m = 1$ ). Dann erhält man bekannte Formeln für das Dampfdruckgesetz je nach dem, ob man klassische oder quantentheoretische Hypothesen über die Atome des Festkörpers macht.

Z. B. wird für einen Festkörper, der dem Dulong-Petitschen Gesetz gehorcht,

$$\lg p = \frac{5}{2} \lg T - \frac{r_0}{kT} + i + 3 \lg \frac{h \nu}{kT},$$

1) Allerdings ist dabei zu beachten, daß die in Ziff. 5 eingeführte Bedingung  $V = \text{konst.}$  für einen idealen Festkörper der eben durchgeführten Theorie nicht entspricht. Eine nähere Betrachtung zeigt aber, daß die Theorie trotzdem in diesem Fall noch anwendbar bleibt und richtige Resultate liefert entsprechend dem früheren Sachverhalt (vgl. die Schlußbemerkung von Ziff. 5). — Als Energienullniveau ist für die Atome beider Phasen das gleiche zu nehmen. Darauf muß hier bei der Berechnung der Zustandssummen geachtet werden, weil bei der einzelnen Phase das Niveau gewöhnlich willkürlich festgesetzt wird.

wo  $i = \lg \left( \frac{g_2}{g_1} C k^{\frac{5}{2}} \right)$  die chemische Konstante des Dampfes,  $r_0$  die molekulare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt und  $\nu$  die (konstant angenommene) Frequenz der Atom-schwingungen des Festkörpers bedeuten.<sup>1)</sup>

Für einen der Einsteinschen Theorie genügenden Festkörper tritt an die Stelle des letzten Gliedes ein Ausdruck, den man bei tiefen Temperaturen vernachlässigen kann.<sup>2)</sup>

#### 10. System von beliebig vielen Komponenten und Phasen

Der allgemeinste Fall, auf den sich die eingeführte Methode anwenden läßt, ist folgender. Gegeben ist ein abgeschlossenes System von beliebig vielen Phasen, in denen beliebig viele Stoffe verteilt sein mögen; zwischen diesen sei eine Reaktion möglich. Gefragt wird nach dem Gleichgewichtszustand. Es sei

$i$  = der Phasenindex (unten),

$k$  = der Komponentenindex (unten),

$\alpha$  = der Index der unabhängigen Komponenten (oben),

$z$  = der Zustandsindex (oben, bisher unten).

Die chemische Reaktion sei gegeben durch

$$(29) \quad \sum_i \sum_k \nu_{ik} A_{ik} = 0.$$

$A_{ik}$  bedeuten die reagierenden Stoffe;  $N_{ik}$  ihre im gegebenen Moment vorhandenen Molekülanzahlen;  $\nu_{ik}$  die Molekülanzahlen, mit denen sich die Stoffe an der Reaktion beteiligen (die Koeffizienten der chemischen Gleichung), positiv für entstehende und negativ für verschwindende Stoffe gerechnet. Die  $\nu_{ik}$  sind charakteristisch für die Reaktion. Es können auch beliebig viele der Stoffe an der Reaktion nicht

1) Vgl. Cl. Schaefer, a. a. O. S. 545, wo  $g_1 = 1$ ,  $g_2 = 1$  gesetzt ist. — Die hier betrachtete chemische Konstante der Verdampfung stimmt mit der auf S. 445 angeführten der Gasdissoziation nach dem Nernst-schen Satz überein, nach welchem  $g_1$  für alle chemischen Modifikationen des Körpers einen und denselben Wert hat und unbeschadet der Allgemeinheit gleich 1 gesetzt werden kann.

2) Die Gleichung stimmt dann mit der bei M. Planck, Thermodynamik, S. 276, angegebenen überein.

teilnehmen, dann sind die betreffenden  $v_{ik} = 0$ . Ist keine Reaktion möglich, d. h. sind alle Komponenten unabhängig, so sind alle  $v_{ik} = 0$ .

Charakterisiert die Größe  $x$  den Ablauf der Reaktion (als solche kann die Molekühlzahl eines Stoffes, für den  $v_{ik} = 1$  ist, dienen), so gilt für jedes  $i$  und  $k$

$$(30) \quad dN_{ik} = v_{ik} dx.$$

Die Gesamtmolekühlzahlen der unabhängigen Komponenten seien mit  $N^{(u)}$  bezeichnet; diejenigen Anzahlen, die den Aufbau aller Stoffe aus den Molekülen der unabhängigen Komponenten angeben, mit  $p_{ik}^{(u)}$ . Die Bedingung der Abgeschlossenheit ergibt dann

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} N^{(u)} = \sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} N_{ik} = \sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} \sum_z n_{ik}^{(z)} = \text{konst. f. jedes } u \\ U = \sum_i U_i = \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} u_{ik}^{(z)} = \text{konst.} \\ V = \sum_i V_i = \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} v_{ik}^{(z)} = \text{konst.} \end{array} \right.$$

Da während der Reaktion die  $N^{(u)}$  konstant bleiben, so gibt ihre Variation auf Grund von (30) für jedes  $u$

$$(32) \quad \sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} v_{ik} = 0.$$

Das Prinzipielle über den Wahrscheinlichkeitsansatz ist in den Spezialfällen der vorhergehenden Ziffern jedesmal erörtert worden; neues kommt nicht hinzu. Es sei nur betont, daß sich die Vertauschungsfaktoren jeweils auf sämtliche Moleküle einer Phase beziehen.

$$(33) \quad W = \prod_i W_i = \frac{\prod_i \left( \sum_k N_{ik} \right)! \prod_i \prod_k \prod_z \alpha_{ik}^{(z)} n_{ik}^{(z)}}{\prod_i \prod_k \prod_z (n_{ik}^{(z)})!}.$$

Dagegen möge die Berechnung des wahrscheinlichsten Zustandes hier durchgeführt werden, da in den Einzelfällen vorher davon Abstand genommen war. Eine Zusatzannahme ist dabei nicht mehr notwendig.

$$\lg W = \sum_i \left( \sum_k N_{ik} \lg \sum_k N_{ik} \right) \\ + \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \left( \lg \alpha_{ik}^{(z)} - \lg n_{ik}^{(z)} \right).$$

$$\delta \lg W = \sum_i \left( \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \lg \sum_k N_{ik} \right) \\ + \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \left( \lg \alpha_{ik}^{(z)} - \lg n_{ik}^{(z)} \right) - 1 \\ + \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \delta \lg \alpha_{ik}^{(z)} = 0.$$

Die Nebenbedingungen liefern variiert:

$$\sum_i \sum_k p_{ik}^{(u)} \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} = 0, \quad \alpha^{(u)} \\ \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \delta u_{ik}^{(z)} + \sum_i \sum_k \sum_z u_{ik}^{(z)} \delta n_{ik}^{(z)} = 0, \quad b \\ \sum_i \sum_k \sum_z v_{ik}^{(s)} \delta n_{ik}^{(z)} = 0. \quad c$$

Es ist, da  $\alpha_{ik}^{(z)}$  und  $u_{ik}^{(z)}$  von den Volumenkonzentrationen  $\frac{N_{ik'}}{V_i}$  der Stoffe in der betreffenden Phase abhängen,

$$\sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \delta \lg \alpha_{ik}^{(z)} = \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial V_i} \delta V_i \\ + \sum_i \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial N_{ik'}} \delta N_{ik'} \\ = \sum_i \left( \sum_{k'} \sum_z v_{ik'}^{(z)} \delta n_{ik'}^{(z)} \right) \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial V_i} \\ + \sum_i \sum_{k'} \delta N_{ik'} \sum_k \sum_z n_{ik}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik}^{(z)}}{\partial N_{ik'}} \\ = \sum_i \sum_k \sum_z v_{ik}^{(z)} \delta n_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} \\ + \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik'}}.$$

Die Summation über  $k'$  hat dieselbe Bedeutung wie diejenige über  $k$ . Zuerst ist die Reihenfolge dieser beiden Summa-

tionen geändert, und hinterher sind formal  $k$  und  $k'$  miteinander vertauscht worden.

Es folgt

$$\delta \lg W = \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \left[ \lg \sum_k N_{ik} + \lg \alpha_{ik}^{(z)} - \lg n_{ik}^{(z)} + v_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} + \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right]$$

und ebenso

$$\delta U = \sum_i \sum_k \sum_z \delta n_{ik}^{(z)} \left[ u_{ik}^{(z)} + v_{ik}^{(z)} \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} + \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right].$$

Die wahrscheinlichste Verteilung ist also gegeben durch

$$(34) \quad \begin{cases} -\lg \sum_k N_{ik} - \lg \alpha_{ik}^{(z)} + \lg n_{ik}^{(z)} + \sum_u a^{(u)} p_{ik}^{(u)} + b u_{ik}^{(z)} + c_i v_{ik}^{(z)} \\ - \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \left( \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right) = 0, \end{cases}$$

wo

$$(35) \quad c_i = c - \sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \left( \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} \right)$$

gesetzt worden ist. Es werden nun die Zustandssummen

$$(36) \quad r_{ik} = \sum_z \alpha_{ik}^{(z)} e^{-b u_{ik}^{(z)}} e^{-c v_{ik}^{(z)}}$$

und die Konzentrationen<sup>1)</sup> der einzelnen Stoffe in jeder Phase

$$c_{ik} = \frac{N_{ik}}{\sum_k N_{ik}}$$

eingeführt, und es ergibt sich

$$(37) \quad c_{ik} = e^{-\sum_u a^{(u)} p_{ik}^{(u)}} r_{ik} e^{\sum_{k'} \sum_z n_{ik'}^{(z)} \left( \frac{\partial \lg \alpha_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right)}.$$

1) Die Konzentrationen sind hier, entgegen S. 440, mit dem üblichen Buchstaben  $c$  bezeichnet worden, da eine Verwechslung mit den nur mit einem Index versehenen Größen  $c_i$  nicht mehr eintreten kann.

Der Exponent in (37) läßt sich vereinfachen. Es gilt nämlich

$$\sum_z n_{ik'}^{(z)} \left( \frac{\partial \lg a_{ik'}}{\partial N_{ik}} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial N_{ik}} \right) = N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}},$$

und ebenso

$$\sum_z n_{ik'}^{(z)} \left( \frac{\partial \lg a_{ik'}}{\partial V_i} - b \frac{\partial u_{ik'}^{(z)}}{\partial V_i} \right) = N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial V_i},$$

was die Ausrechnung der rechten Seite auf Grund von (36) und (34) ergibt. Somit nehmen (35) und (37) die einfachere Form an

$$(35') \quad c = c_i + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial V_i},$$

$$(37') \quad c_{ik} = e^{-\sum_u a^{(u)} p_{ik}^{(u)}} \tau_{ik} e^{\sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}}}.$$

Durch Einsetzung der gefundenen Verteilungszahlen aus (34) in die Ausdrücke für  $U$ ,  $V$  und  $S = k (\lg W_{ik})_{\max}$  findet man bei Berücksichtigung von (37) bzw. (37')

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= \sum_i U_i = - \sum_i \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial b}, \\ V &= \sum_i V_i = - \sum_i \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i}, \\ S &= \sum_i S_i = k \left[ \sum_u a^{(u)} N^{(u)} + b U + \sum_i c_i V_i \right. \\ &\quad \left. - \sum_i \sum_k N_{ik} \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}} \right] \\ &= k \left[ \sum_i \sum_k N_{ik} (\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik} \right. \\ &\quad \left. - b \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial b} - c_i \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i}) \right]. \end{aligned} \right.$$

Diese Formeln zeigen, daß jede einzelne Phase sich im Gleichgewicht so verhält, als ob sie allein ein abgeschlossenes System bilden würde.

Aus (37) erhält man durch Bildung des Doppelproduktes  $\prod_i \prod_k c_{ik}^{v_{ik}}$  mit Berücksichtigung von (32) die Gleichgewichtsbedingung in bezug auf die chemische Reaktion, das Massenwirkungsgesetz in seiner allgemeinsten Form.

$$(39) \quad \prod_i \prod_k c_{ik}^{v_{ik}} = \prod_i \prod_k \tau_{ik}^{v_{ik}} e^{\sum_i \sum_k v_{ik} \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}}}.$$

Für die Gleichgewichtskonstante  $K$  gilt also

$$(40) \quad \lg K = \sum_i \sum_k v_{ik} \left[ \lg \tau_{ik} + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}} \right].$$

Endlich ist die Differentiation von  $S$  nach  $U$  und  $V$  zu vollziehen.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V &= k \left[ \sum_i \sum_k \frac{\partial N_{ik}}{\partial U} (\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik}) \right. \\ &\quad + \sum_i \sum_k N_{ik} \left( \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial U} + \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial U} \right. \\ &\quad + \sum_{k'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik'}} \frac{\partial N_{ik'}}{\partial U} + \left. \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial V_i} \frac{\partial V_i}{\partial U} \right) \\ &\quad - \sum_i \sum_k \frac{N_{ik}}{c_{ik}} \frac{\partial c_{ik}}{\partial U} + b + U \frac{\partial b}{\partial U} \\ &\quad \left. + \sum_i V_i \frac{\partial c_i}{\partial U} + \sum_i c_i \frac{\partial V_i}{\partial U} \right]. \end{aligned}$$

Die Glieder mit  $\partial b / \partial U$  heben sich weg, ebenso diejenigen mit  $\partial c_i / \partial U$ ; ferner ist, da  $\sum_k c_{ik}$  den Wert 1 hat,

$$\sum_i \sum_k \frac{N_{ik}}{c_{ik}} \frac{\partial c_{ik}}{\partial U} = \sum_i \left( \sum_k N_{ik} \right) \frac{\partial \sum_k c_{ik}}{\partial U} = 0$$

und nach (35')

$$\sum_i \left( \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial V_i} + c_i \right) \frac{\partial V_i}{\partial U} = \sum_i c \frac{\partial V_i}{\partial U} = c \frac{\partial V}{\partial U} = 0.$$

Verfährt man endlich mit der Doppelsumme über  $k$  und  $k'$  wie oben, so erhält man

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k \left[ \sum_i \sum_k \frac{\partial N_{ik}}{\partial U} (\lg \tau_{ik} - \lg c_{ik}) + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg \tau_{ik'}}{\partial N_{ik}} \right] + b.$$

Hierin ist  $\frac{\partial N_{ik}}{\partial U}$  proportional  $v_{ik}$ , so daß die innere Klammer vermöge der Gleichgewichtsbedingung (39) verschwindet:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k b \quad \text{und ebenso} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k c.$$

Im Gleichgewicht müssen also Temperatur und Druck aller Phasen gleich sein, denn  $b$  und  $c$  beziehen sich auf das gesamte System:

$$(41) \quad T = \frac{1}{k b}, \quad p = \frac{c}{b} = \frac{1}{b} \left( c_i + \sum_k N_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial V_i} \right)$$

für alle  $i$ .

Aus den in (38) enthaltenen Formeln

$$\frac{V_i}{\sum_{k'} N_{ik'}} = - \sum_k c_{ik} \frac{\partial \lg \tau_{ik}}{\partial c_i}$$

für alle  $i$  mit  $\tau_{ik} = \tau_{ik} \left( b, c_i, c_{ik'}, \frac{V_i}{\sum_{k'} N_{ik'}} \right)$  kann man für alle

Phasen nach Ausführung der Differentiation  $\frac{V_i}{\sum_{k'} N_{ik'}}$  durch  $b$ ,  $c_i$  und  $c_{ik'}$  ausdrücken. Dadurch werden alle Zustandssummen und die Gleichgewichtskonstante Funktionen allein von  $b$ ,  $c_i$  und den Konzentrationen.  $c_i$  wird aus (41) eine Funktion allein von  $T$ ,  $p$  und den  $c_{ik'}$ . Führt man diese Substitutionen in allen Endformeln aus, so hängen alle Zustandssummen und die Gleichgewichtskonstante allein von der Temperatur, dem Druck und den Konzentrationen ab<sup>1)</sup>:

$$\tau_{ik} = \tau_{ik}(T, p, c_{ik'}), \quad K = K(T, p, c_{ik'}).$$

1) Damit ist dem Inhalt nach die allgemeinste Gleichgewichtsbedingung, die M. Planck (Thermodynamik, S. 286) angibt, aufgestellt. Hier hat man einen allgemeinen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante, nicht nur für gasförmige Systeme oder verdünnte Lösungen wie am angegebenen Ort.

Beindet sich das System im Gleichgewicht im thermischen und mechanischen Sinn, jedoch nicht in bezug auf die Reaktion, so ist es statistisch als nicht reaktionsfähiges zu behandeln. Man erhält sodann die Formeln (36), (35'), (38), (41), dagegen die Gleichgewichtsbedingung (39) natürlich nicht. Der thermodynamische Zustand des Systems hängt in diesem Falle nicht mehr von zwei, sondern von drei Veränderlichen ab, als welche  $U$ ,  $V$  und  $x$  oder  $b$ ,  $c$  und  $x$  (bzw.  $T$ ,  $p$  und  $x$ ) genommen werden können und die Molekülzahlen  $N_{ik}$  sind nach (30) Funktionen allein von der Veränderlichen  $x$ :

$$\frac{d N_{ik}}{d x} = \nu_{ik}.$$

Man findet auf dem vorstehenden Wege durch partielle Differentiation von  $S$  nach  $U$ ,  $V$  und  $x$

$$d S = k b d U + k c d V + k \sum_i \sum_k \nu_{ik} \left( \lg r_{ik} - \lg c_{ik} + \sum_{k'} N_{ik'} \frac{\partial \lg r_{ik'}}{\partial N_{ik}} \right)$$

oder mit Benutzung von (40)

$$(42) \quad d S = k b d U + k c d V + k \left( \lg K - \lg \prod_i \prod_k c_{ik}^{\nu_{ik}} \right) d x.$$

Die Klammer stellt im wesentlichen den thermodynamischen Wert der Affinität dar:

$$(43) \quad A = k T \left( \lg K - \lg \prod_i \prod_k c_{ik}^{\nu_{ik}} \right),$$

so daß man die endgültige Formel der Thermodynamik gewinnt

$$(44) \quad d S = \frac{1}{T} d U + \frac{p}{T} d V + \frac{A}{T} d x.$$

Hieraus folgen entsprechend dem Beweis der Maxwell'schen Relationen der Thermodynamik die van't Hoff'schen Formeln für Reaktionen bei konstantem  $T$  und  $p$ :

$$(45) \quad \frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta(U + p V)}{k T^2}, \quad \frac{\partial \lg K}{\partial p} = \frac{-\Delta V}{k T},$$

wobei sich das Symbol  $\Delta$  auf den Umsatz  $d x = 1$  bezieht und  $K$  als Funktion von  $T$ ,  $p$  und  $x$  aufzufassen ist. Ihre Gültigkeit im allgemeinsten Fall — nicht nur bei verdünnten Lösungen — ist somit bewiesen.

Ist das System eine verdünnte Lösung<sup>1)</sup>, so überwiegt in jeder Phase eine Molekülart (die sich an der Reaktion beteiligen kann), ihre Konzentration kann überall gleich 1, die der übrigen Molekülarten gleich Null gesetzt werden [nur auf der linken Seite von (39) ist das letztere nicht zulässig]. Dadurch fällt die Abhängigkeit von den Konzentrationen weg, die Zustandssumme und die Gleichgewichtskonstante werden Funktionen allein von  $T$  und  $p$ .

Bezeichnet man die Molekülzahl des Lösungsmittels jeder Phase mit  $N_i$  (man kann dann  $\sum_k N_{ik} = N_i$  setzen) und seine Zustandssumme entsprechend mit  $\tau_i$ , so ist

$$\tau_{ik} = \tau_{ik} \left( b, c_i, \frac{V_i}{N_i} \right), \quad \tau_i = \tau_i \left( b, c_i, \frac{V_i}{N_i} \right).$$

Die Formeln werden allerdings dadurch, daß man (außer  $N_i$ )  $N_{ik'} = 0$  setzt, wenig vereinfacht; denn dieses darf in den Gliedern mit den Ableitungen erst *nach Ausführung* der Differentiation geschehen. (39) und (40) werden zu

$$\prod_i \prod_k c_{ik}^{v_{ik}} = \prod_i \prod_k \tau_{ik}^{v_{ik}} e^{\sum_i N_i \sum_k v_{ik} \frac{\partial \lg \tau_i}{\partial N_{ik}}},$$

$$\lg K = \sum_i \sum_k v_{ik} \left( \lg \tau_{ik} + N_i \frac{\partial \lg \tau_i}{\partial N_{ik}} \right).$$

In der äußeren Form weicht diese Gleichung etwas ab von der allgemeinsten Gleichgewichtsbedingung für verdünnte Lösungen der Thermodynamik<sup>2)</sup>, indem der Exponentialfaktor hinzugekommen ist. Das hängt mit dem am Schluß von Ziff. 6 erwähnten Unterschied in den Grundformeln zusammen. Die hier aufgestellte Gleichgewichtsbedingung leistet indessen in allen Anwendungen genau dasselbe (z. B. in den Theorien des osmotischen Druckes, der Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunkterhöhung, der Löslichkeit, der elektrolitischen Dissoziation usw.), da sie inhaltlich mit jener übereinstimmt.

1) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, S. 230.

2) Ebenda, S. 231.

**Zusammenfassung**

Es wird gezeigt, daß sich in der molekular-statistischen Thermodynamik an Stelle der Ortskoordinaten eines Moleküls sein „freies Volumen“ verwenden läßt, das ist der Raumteil, der jedem einzelnen Molekül in jedem Moment zur Verfügung steht.

Mit Hilfe dieses Begriffes werden die allgemeinsten chemisch-thermodynamischen Beziehungen für ein System von beliebig vielen Phasen und Komponenten statistisch abgeleitet. Unter speziellen Voraussetzungen werden ferner die Gleichungen der idealen Gase (einschließlich des Tetrodeschen Wertes der Entropiekonstante und der chemischen Konstante für einatomige ideale Gase), der Gemische idealer Gase, der thermischen Gasdissoziation, die van der Waalsschen Zustandsgleichungen, die Einsteinsche Theorie fester Körper und ein Ausdruck für die Dampfdruckkurve aus einem einheitlichen Gesichtspunkt heraus gewonnen.

Riga, Herderinstitut, Juli 1928.

(Eingegangen 13. August 1928)